ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

146. BAND, 2. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Februar 1930

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Albert Wassermann, Isotherme Bestimmung kleiner positiver Wärmetönungen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 1. 30.)

Albert Wassermann, Die zwischenmolekularen Bindungsfestigkeiten der Fumar- und Maleinsäure und ihrer Dimethylester. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 1. 30.)

Albert Wassermann, Die zwischenmolekularen Bindungsfestigkeiten der d- und meso-Weinsäure und ihrer Methyl- und Äthylester. (Eingegangen am 11. 1. 30.)

Albert Wassermann, Die Energieeinheit der Äthylenoxyd-Dicarbonsäure und ihrer Ionen. (Eingegangen am 11. 1. 30.)

Georg-Maria Schwab und *Hilde Knoll*, Geschwindigkeit einer Reaktion an der Grenzfläche zweier Lösungen. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 1. 30.)

Wanda Wyczałkowska, Einige Bemerkungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Monobrombernsteinsäure. (Erwiderung an A. Olander.) (Eingegangen am 19. 12. 29.)

P. Walden, Untersuchungen in Kohlenwasserstoffen. III. Leitfähigkeitsmessungen von starken binären Salzen in Ionisierungsmitteln mit den geringsten Dielektrizitätskonstanten. Beiträge zur Nernst-Thomson-Regel. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 1. 30.)

Über die elektrolytische Reduktion saurer Molybdänlösungen. I.

Von

F. Foerster, E. Fricke und R. Hausswald[1]).

(Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 11. 29.)

Das elektromotorische Verhalten von Mo^{VI}/Mo^{V}-Lösungen und von Mo^{V}/Mo^{III}-Lösungen wird untersucht. Damit werden die während der elektrolytischen Reduktionsvorgänge $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V}$ und $Mo^{V} \rightarrow Mo^{III}$ an Kathoden aus wechselndem, unangreifbarem Material und von salzsauren und schwefelsauren Lösungen wechselnder Säurekonzentration auftretenden Reduktionspotentiale verglichen. Es zeigt sich, dass besonders am glatten Platin und am Gold der Potentialgang sehr erheblich und in mannigfacher Form von dem eines reversiblen, nur durch Konzentrationspolarisation beeinflussten Gange abweicht. Als Ursache hierfür wird die Ausbildung eigenartiger Diaphragmen auf der Kathode erkannt, deren Art und Eigenschaften wechseln. Gemeinsam ist ihnen die Eigenschaft, dass sie — bei geeigneten Stromdichten — die Stromausbeute nicht vermindern, sondern nur den Spannungsbedarf der Vorgänge erhöhen. Durch diese Erkenntnis werden neue Gesichtspunkte zur Beurteilung elektrolytischer Reduktionsvorgänge gewonnen.

1. Einleitung.

Der denkbar einfachste, vollkommen umkehrbar sich abspielende Verlauf der elektrolytischen Reduktion höherwertiger Kationen zu niedrigerwertigen (bzw. niedrigerwertigen Anionen zu höherwertigen) würde durch das Schema

$$M^{n\oplus} + m\ominus \rightleftarrows M^{(n-m)\oplus} \qquad (1)$$

wiederzugeben sein. Die Erfahrung hat gelehrt, dass ein idealer, nur unter Konzentrationspolarisation sich abspielender Vorgang nur selten zu beobachten ist; bei der Reduktion saurer Ferrilösungen[2]) oder Cerilösungen liegt sie vor, ebenso bei der von Ferricyaniden. In anderen Fällen, z. B. bei der Reduktion schwefelsaurer Titan-4-lösungen zu Titan-3-lösungen[3]) treten sehr beträchtliche Polarisationen auf, die anzeigen, dass diese Reduktionsvorgänge unter Mitwirkung des kathodisch entladenen Wasserstoffs vor sich gehen, der, um sie mit der

---

[1]) E. Fricke, Diss. Dresden 1923. R. Hausswald, Diss. Dresden 1926.
[2]) Z. Karaoglanoff, Z. Elektrochem. **12**, 5. 1906. [3]) B. Diethelm und F. Foerster, Z. physikal. Chem. **62**, 129. 1908.

einer gegebenen Stromdichte entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeit durchzuführen, in der Elektrodenoberfläche auf ein mehr oder weniger gesteigertes Potential gebracht werden muss. Die Ursache für dieses Verhalten ist darin zu suchen, dass sehr viele höherwertige Kationen, wie sie für Vorgang (1) erforderlich wären, als solche in wässeriger Lösung nicht oder höchstens spurenweise bestehen, vielmehr mit Sauerstoff oder Halogenen komplexe Ionen bilden, deren kathodische Überführung in einfache, niedrigerwertige Kationen unter Vermittlung von frei gewordenen Wasserstoffatomen gelingt, z. B.:

$$TiO^{\cdot\cdot} + H \rightarrow Ti^{\cdot\cdot\cdot} + OH' \qquad (2a)$$

$$SnCl_6'' + 2H \rightarrow Sn^{\cdot\cdot} + 6Cl' + 2H^{\cdot} \qquad (2b)$$

$$CrO_4'' + H_2O + 3H \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 5OH'. \qquad (2c)$$

Diese Mitwirkung der Wasserstoffatome hat zur Folge, dass solche Vorgänge von den bei der Entladung der Wasserstoffionen auftretenden Erscheinungen abhängig werden, z. B. wie diese vom Elektrodenmaterial mitbestimmt werden können.

Ein andersgeartetes, unter Umständen für die bei solchergestalt verlaufenden Kathodenvorgängen auftretenden Polarisationen bestimmendes Moment ist der Umstand, dass oft die höherwertige Stufe eines Elements mit der niedrigeren Wertigkeitsstufe, sei es durch Bindung, sei es durch Adsorption oder beides zugleich, zu besonders schwerlöslichen Vereinigungen zusammentreten kann, und diese dann als Diaphragma die Elektrode überziehen und ihre Polarisation steigern. Das typische Beispiel hierfür ist das von Erich Müller studierte und in seiner grossen Bedeutung erkannte kathodische Verhalten der Chromate[1]), die dabei auf der Kathode ein Diaphragma von „chromsaurem Chromoxyd“ bilden.

Sehr auffallende und eigenartige Polarisationserscheinungen beobachtete A. Chilesotti[2]) bei der elektrolytischen Reduktion der höheren Wertigkeitsstufen des Molybdäns zu den niederen. Er benutzte dabei sowohl Kathoden aus Zinn, Blei oder Quecksilber, als auch solche aus Platin. Zinn und Blei sind in sauren Lösungen der höheren Wertigkeitsstufen des Molybdäns löslich. Für die Theorie dieser Erscheinungen kommen daher vor allem seine Beobachtungen an glatten Platinkathoden in Betracht. Sie ergaben für den gleichen

---

[1]) Z. Elektrochem. 5, 469. 1899. [2]) A. Chilesotti, Z. Elektrochem. 12, 145, 174, besonders 197. 1906.

Elektrolyten im Fortgange der Reduktion ein sehr bemerkenswertes Auf- und Niedergehen der Polarisation, das besonders bei der benutzten kleinsten Stromdichte hervortrat und mit deren Zunahme sich immer stärker ausglich. Zur Deutung seiner Beobachtungen zieht CHILESOTTI vermutungsweise die Möglichkeit der Entstehung von Diaphragmen auf der Kathode in Betracht; näher wurden die Erscheinungen unter diesem Gesichtspunkt aber nicht verfolgt.

Es schien uns hier ein interessantes Gebiet vorzuliegen, auf dem die elektrolytische Reduktion höherer Wertigkeitsstufen zu niederen in ihrer Eigenart noch etwas eingehender verfolgt werden kann, als es bisher geschehen ist, zumal dieser Vorgang an den Molybdänlösungen, im Gegensatz zu den Chromlösungen, dank der Beständigkeit der *Mo*-5-verbindungen, in zwei aufeinanderfolgenden Stufen verläuft. Wir haben daher die CHILESOTTIschen Versuche weiter fortgeführt; über die Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

2. Der allgemeine Verlauf der elektrolytischen Reduktion von sauren Molybdänlösungen.

Die elektrolytische Reduktion saurer Lösungen der Molybdänsäure führt, wie A. CHILESOTTI nachgewiesen hat, zunächst zu *Mo*-5-verbindungen; diese können weiter, und zwar unter Überspringung der *Mo*-4-stufe, unmittelbar zu *Mo*-3-verbindungen reduziert werden. Darüber hinaus gelangt man nicht, da auch an Kathoden mit hoher Überspannung des Wasserstoffs dieser mit der theoretischen Stromausbeute entwickelt wird, sobald alles Molybdän im Zustande der Dreiwertigkeit vorliegt.

Sowohl die *Mo*-5- als auch die *Mo*-3-verbindungen bilden in saurer Lösung je nach der Konzentration der freien Säuren Ionen wechselnder Art. Diese geben sich durch die verschiedene Farbe der Lösung kund. Geht man von einer stark salzsauren Lösung (8 norm.) aus, die an Molybdän 0·5 Grammatome im Liter enthält, so nimmt sie bei der Elektrolyse, wenn die Anode durch ein Diaphragma vom Kathodenraum getrennt gehalten wird, eine rein smaragdgrüne Färbung an, sobald die *Mo*-5-stufe völlig erreicht ist. Aus solchen Lösungen werden durch Alkalichloride grüne, schön kristallisierte Verbindungen vom Typus $M_2(MoOCl_5)$ abgeschieden[1]; sie enthalten also das Mo^V in Gestalt des Anions $MoOCl_5''$. Bei niederer Acidität, z. B. in 2 norm. HCl-Lösung, geht dagegen die Farbe der Lösung während

[1]) F. FOERSTER und E. FRICKE, Z. angew. Chem. **36**, 458. 1923.

ihrer Reduktion zu Mo^{V} über gelbbraun in tintenartig undurchsichtiges dunkelbraun über. Es ist anzunehmen, dass hier ein basisches Kation $MoO^{\cdot\cdot\cdot}$ vorliegt, das mit dem grünen Anion wohl in dem durch die Gleichung

$$MoOCl_5'' + xH_2O \rightleftarrows [MoO(H_2O)_x]^{\cdot\cdot\cdot} + 5Cl' \quad (3)$$

angedeuteten Gleichgewicht steht. Dieses wird bei zunehmender Acidität — vermutlich stufenweise — linksseitig verschoben, sowohl durch die Steigerung der Konzentration der Cl', als auch durch die Zunahme der Hydratation der $H^{\cdot}$ bzw. $H_3O^{\cdot}$.

Wird die Acidität der Lösung unter 2 norm. gehalten, die Lösung z. B. 1·5- bis 0·5 norm. salzsauer gemacht, so entsteht die für die Molybdänverbindungen kennzeichnende tief indigoblaue Verbindung, die gewöhnlich als hydratisiertes Mo_3O_8 formuliert wird, und nach ihrer oben erwähnten Entstehungsweise als $Mo_2O_5 . MoO_3 . x\,H_2O$ anzusprechen sein dürfte, aber unter Umständen auch noch etwas reicher an MoO_3 erhalten wird[1]). Ihr Auftreten ist das Zeichen einer fortgeschrittenen Hydrolyse der *Mo*-5-salze.

In deren schwächstsaurer Lösung tritt sie auch kolloid auf und färbt sie tiefblau. Entsprechend dem Umstand, dass zur Bildung dieses blauen Hydroxyds die Mo^{VI}-Stufe notwendig ist, ist sie verschwunden, sobald alles Molybdän in der Mo^{V}-Stufe vorliegt. Jetzt erscheint die Lösung undurchsichtig dunkelbraun.

Die Reduktion der Mo^{V}-Verbindungen führt in 8 norm. salzsaurer Lösung über tief dunkelrotbraun gefärbte, kaum durchsichtige zu klar durchsichtigen roten Lösungen, deren Farbe einen Stich ins braune zeigt. Aus solchen roten Lösungen werden mit Alkalichloriden schön kristallisierte ziegelrote Salze vom Typus $M_3(MoCl_6)$ bzw. $M_2(MoCl_5 . H_2O)$ erhalten[2]), die ersteren aus stärkstsaurer, die letzteren aus schwächer saurer Lösung. Geht man aber von den dunkelbraunen Mo^{V}-Lösungen, z. B. in 4 norm. *HCl* oder in 2 norm. *HCl* aus, so führt, wie schon Chilesotti fand, die Elektrolyse zu tiefolivengrünen Mo^{III}-Lösungen; sie erscheinen um so reiner gefärbt, aber für 0·5 atomare *Mo*-Konzentrationen in dickerer Schicht stets

---

[1]) W. Biltz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 2964. 1905. [2]) F. Foerster und E. Fricke, loc. cit. A. Rosenheim und Tsu Hsün Li, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 2228. 1923. W. Wardlaw und R. L. Wormell, J. Chem. Soc. London **125**, 2370. 1924. W. R. Bucknell, S. R. Carter und W. Wardlaw, J. Chem. Soc. London **1927**, 512.

undurchsichtig, je geringer die Acidität der Lösung und je grösser die Stromdichte ist, mit der sie dargestellt werden. Das hat seinen Grund darin, dass die in ihnen vorhandenen grünen Mo^{III}-Verbindungen nicht beständig sind, sondern von selbst langsam in rotbraune bis braune Mo^{III}-Verbindungen übergehen. Dieser Übergang wird durch gesteigerte Acidität und erhöhte Temperatur beschleunigt. Die in den olivengrünen Lösungen vorliegenden Salze sind als Primärverbindungen von der höheren freien Energie anzusehen. Das zeigt sich daran, dass sie, zumal in Berührung mit Platin, das Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzen, indem sie in Mo^{V}-Verbindungen übergehen:

$$Mo^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows MoO^{\cdot\cdot\cdot} + H_2. \quad (4)$$

Auch oxydieren sie sich leicht an der Luft, während die aus ihnen entstehenden roten bis braunroten Mo^{III}-Lösungen dies nicht tun. Ferner lehren die Beobachtungen von G. Bredig und F. Michel [1]), dass die grünen *Mo*-3-lösungen mit viel grösserer Geschwindigkeit Überchlorsäure reduzieren als die roten.

Chilesotti hat als die Ursache für das Auftreten der beiden Energiestufen von *Mo*-3-salzen angenommen, dass in den grünen Lösungen das Mo^{III} in Gestalt des Kations $[Mo(H_2O)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$, in den roten in Gestalt des Anions $[MoCl_6]'''$ bzw. $[MoCl_5 . H_2O]''$ vorliegt, dass also hier ähnliche Beziehungen obwalteten, wie etwa zwischen den violetten und den grünen *Cr*-3-lösungen mit den Ionen $[Cr(H_2O)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$ und $[CrCl_2 . (H_2O)_4]^{\cdot}$, wobei jedoch der Unterschied nicht übersehen werden darf, dass diese beiden Ionen des Chroms umkehrbar ineinander übergehen, die Umwandlung der grünen in die roten *Mo*-3-lösungen aber nicht umkehrbar ist. Andererseits ist zu beachten, dass in der gleichen Gruppe des periodischen Systems auch bei Wolfram zwei verschieden gefärbte Arten von *W*-3-lösungen auftreten: die roten, wasserzersetzenden und von selbst in die gelbgrünen mit dem Anion W_2Cl_9''' übergehenden [2]).

Neuerdings ist von W. Wardlaw [3]) und seinen Mitarbeitern eine andere Auffassung über die verschiedenen *Mo*-3-verbindungen derjenigen von Chilesotti gegenübergestellt worden. Bei ihren Untersuchungen wurde eine sehr konzentrierte Lösung von *Mo*-3-salzen

---

[1]) G. Bredig und F. Michel, Z. physikal. Chem. **100**, 124. 1922. [2]) O. Collenberg und J. Backer, Z. Elektrochem. **30**, 230. 1924. [3]) W. Wardlaw und Mitarbeiter, J. Chem. Soc. London **125**, 1911, 2370. 1924. **1926**, 1592; **1927**, 130, 512, 1087.

dadurch hergestellt, dass eine salzsaure Lösung von Molybdänsäure zunächst zur *Mo*-5-stufe reduziert und dann bei 50° unter vermindertem Druck soweit konzentriert wird, dass sie etwa 2-atomar ist (60 g MoO_3 auf etwa 200 cm³), und nun weiter elektrolysiert wird, bis eine Probe in Aceton einen braungelben Niederschlag gibt. Beim Eingiessen des Ganzen in Aceton scheidet sich die Verbindung $MoOCl \,.\, (H_2O)_4$ ab, die in Wasser eine bernsteinfarbene, in Salzsäure rotbraune Lösung gibt. In Wasser ist der Körper zunächst kein Elektrolyt, nimmt aber mit der Zeit ein Leitvermögen an, das etwa dem einer gleichmolaren *KCl*-Lösung gleichkommt. Daraus folgt, dass eine Hydrolyse im Sinne der Gleichung

$$MoOCl \,.\, (H_2O)_4 + H_2O \rightleftarrows [MoO \,.\, (H_2O)_5]^{\cdot} + Cl' \qquad (5)$$

einsetzt. Analog besteht und verhält sich $MoOBr \,.\, (H_2O)_4$. Durch F', PO_4''', die Anionen der Benzoesäure, Salicylsäure, Phthalsäure entstehen aus der Lösung von Chlorid oder Bromid schwerlösliche Niederschläge, die alle die Gruppe $MoO \,.\, (H_2O)_x$ enthalten. Auch ein gelbes Komplexsalz $KMoOCl_2 \,.\, 3H_2O$ konnte dargestellt werden. Andererseits gelang es, durch Vakuumabdampfen der roten salzsauren *Mo*-3-lösung zur Trockne, und Aufnehmen des Rückstands mit durch Eis und Kochsalz gekühltem, *HCl*-gesättigtem Äther und Vakuumverdampfen der roten ätherischen Lösung kupferrote, zerfliessliche Kristalle von $MoCl_3$ zu erhalten, die über P_2O_5 getrocknet, angenähert die Zusammensetzung $MoCl_3 \,.\, 3H_2O$ zeigten und auf Zusatz von *KCl* in das rote Salz $K_2MoCl_5 \,.\, H_2O$ übergingen.

Als die grüne *Mo*-5-lösung, die wieder aus 60 g MoO_3 erhalten und auf 250 cm³ im Vakuum eingedampft war und dabei grün blieb, weiter elektrolysiert wurde, bis sie durch Aceton fällbar war, entstand jetzt in guter Ausbeute ein graugrüner Niederschlag. Zu seiner Reindarstellung wurde die elektrolysierte Lösung zunächst in das gleiche Volumen eiskalter 10 norm. *HCl* gebracht und erst diese in Aceton gegossen. Auch der hierbei sich ausscheidende graugrüne Körper hatte die Zusammensetzung $MoOCl \,.\, (H_2O)_4$; auch er erwies sich als Nichtelektrolyt, unterlag aber schneller als das braune Isomere der Hydrolyse. Auch aus einer schwefelsauren Lösung von Molybdänsäure, die zu einer olivengrünen *Mo*-3-lösung elektrolytisch reduziert war, konnte mit Aceton eine grüne Verbindung abgeschieden werden, die der Formel $Mo_2OSO_4 \,.\, 5$ (oder 6) H_2O entspricht, in Wasser mit grüner Farbe sich löst und zunächst kein Elektrolyt ist. Da die

Lösung der grünlichen basischen Chlorverbindung mit Natriumsalicylat nur ein, die der braunen aber zwei isomere Salze gab, schliessen Wardlaw und seine Mitarbeiter[1]), dass in der braunen Substanz in der oktaedrischen Anordnung, in die O, Cl und $4\,H_2O$ an den Koordinationsstellen das zentrale Mo-Atom umgeben, O und Cl die cis-Stellung einnehmen, während sie in der grünlichen Substanz sich in der trans-Stellung zueinander befinden.

In den schwächer salzsauren Mo-3-lösungen muss das Molybdän als Ion enthalten sein. Da die cis-trans-Isomerie die Besetzung der Koordinationsstellen mit zwei Substituenten a und vier Substituenten b erfordert, könnten im Sinne der Wardlawschen Auffassung die grünen und die roten Mo-3-verbindungen etwa die Ionen

	trans-$[MoCl_4(H_2O)_2]'$	cis-$[MoCl_4(H_2O)_2]'$
oder	trans-$[MoCl_2(H_2O)_4]^{\cdot}$	cis-$[MoCl_2(H_2O)_4]^{\cdot}$
	grün	rot

enthalten, bzw. bei stark abnehmender Acidität auch Hydrolysenprodukte, in denen an Stelle von Cl die OH-Gruppe getreten ist, und die wie die Wardlawschen Untersuchungen zeigen, auch löslich sind. In der stärker sauren Lösung würden solche Ionen in $[MoCl_5(H_2O)]''$ bzw. $[MoCl_6]'''$ übergehen, von denen nur je eine Form bestehen kann.

Ob diese Vorstellung der Eigenart der beiden Formen der Mo-3-verbindungen wirklich erschöpfend Rechnung trägt, insbesondere dem grossen Energieunterschied zwischen beiden, muss dahingestellt bleiben. Für das Folgende wird es genügen, wenn wir uns einfach an den Tatbestand halten, dass es diese beiden Verbindungsformen gibt. Sie sollen im Folgenden als Mo_g^{III} und Mo_r^{III} nach ihrer Farbe unterschieden werden, wobei unter Mo_r^{III} nicht allein die Verbindungen der Ionen $[MoCl_6]'''$ und $[MoCl_5 . (H_2O)]''$, sondern auch die an Cl ärmeren und an Wasser reicheren stabilen Formen von braunroter Farbe inbegriffen seien, die in den schwach sauren, in ihren stabilen Endzustand gelangten Lösungen aller Wahrscheinlichkeit nach enthalten sind.

3. Die für die folgenden Untersuchungen benutzten Lösungen und ihre Analyse.

Der Umstand, dass das Verhalten der niederen Wertigkeitsstufen des Molybdäns in hohem Grade von der Konzentration der Lösungen an freier Säure abhängt, macht es notwendig, Ausgangslösungen her-

[1]) J. Chem. Soc. London **1927**, 130.

zustellen, die tunlich reich an Molybdän und von solcher Acidität sind, dass sie durch konzentrierte Säure auf beliebig höhere Konzentration an freier Säure, sowie den gewünschten Molybdängehalt gebracht werden können; als letzterer wurde durchweg die Konzentration von 0·5 atomar angestrebt.

Eine reine salzsaure Lösung von Molybdänsäure stellten wir aus Molybdändioxyd dar, das durch Glühen von Ammoniummolybdat im Wasserstoff als violettbraunes Kristallpulver in hoher Reinheit zu gewinnen ist. Je 45 g davon wurden mit 150 bis 200 cm³ konzentrierter Salzsäure und unter wiederholtem Zusatz weniger Kubikzentimeter konzentrierter Salpetersäure so lange gekocht, bis bei erneuter Zugabe von etwas Salpetersäure keine vorübergehende Grünfärbung der Lösung mehr auftrat. Nach vollständiger Zerstörung der Salpetersäure (Ausbleiben der Reaktion der Dämpfe auf Jodkaliumstärkepapier) wird auf 70 cm³ eingedampft, etwa 60 cm³ konzentrierte Salzsäure zugefügt und mit Wasser auf 200 cm³ verdünnt. Eine so hergestellte Lösung ist völlig klar und hellgelb gefärbt. In einem Ansatz wurde sie z. B. 1·75 atomar an Molybdän und 5·6 atomar an gebundenem Chlor gefunden. Die Bestimmung der freien Salzsäure ist hier, wie in allen Molybdänlösungen, nicht durchführbar. Man muss sich darauf beschränken, die Konzentration der Lösung an titrierbarem Chlorid zu ermitteln und mit Hilfe von Annahmen über die Zusammensetzung der in Lösung befindlichen Molybdänverbindungen die Konzentration an freier Salzsäure zu berechnen. Da aus stark salzsauren Lösungen der Molybdänsäure durch KCl das Komplexsalz $K_2[MoO_2Cl_4]$ kristallisiert zu erhalten ist, darf in ihr das Molybdän in der Hauptsache als in der Verbindung MoO_2Cl_2 enthalten angenommen werden. Für die durch Reduktion daraus zu erzielenden Lösungen wurde der Gehalt an freier Salzsäure so bemessen, dass er sich auf das Reduktionsprodukt bezog, wobei in Mo-5-lösungen das Molybdän als $MoOCl_3$, in Mo-3-lösungen als $MoCl_3$ angenommen wurde. Die oben angegebene Lösung enthielt Mo und Cl im Verhältnis 1:3·2, würde also, zu Mo-5- und zu Mo-3-lösung reduziert, in der unserer Annahme entsprechenden Ausdrucksweise 0·2 Mol HCl auf 1 Atom Molybdän enthalten; sie wäre also für höhere HCl-Konzentrationen mit entsprechenden Mengen Salzsäure auf die übliche Konzentration von 0·5 atomarem Molybdän zu verdünnen.

Für die Herstellung schwefelsaurer Molybdänlösungen wurde eine abgemessene Menge der salzsauren Ausgangslösung mit gemessenen

Mengen konzentrierter Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln abgedampft. Die Schwefelsäuremenge war so bemessen, als ob die der angenommenen Chlorverbindungen entsprechenden Sulfate aufträten und neben diesen die gewünschte Menge freier Säure vorhanden sein sollte.

Mo-5-lösungen wurden auf Grund der von CHILESOTTI gefundenen Tatsache dargestellt, dass solche in 2 norm. *HCl*-Lösung an platinierter Platinkathode nicht weiter reduziert werden. An glattem Platin werden sie dagegen bis zu grünen *Mo*-3-lösungen reduziert. So können diese gewonnen werden und durch längeres Erhitzen in einer Druckflasche unter Wasserstoff bei 100° auch in die roten *Mo*-3-lösungen übergeführt werden.

Die Ausgangslösungen wurden stets gewichtsanalytisch auf ihren Molybdängehalt untersucht. Für die salzsauren Lösungen genügt Abrauchen und vorsichtiges Verglühen zu MoO_3. Aus den schwefelsauren Lösungen wurde durch Zugabe von Schwefelammonium MoS_3 gefällt und als MoS_2 zur Wägung gebracht.

Die Bestimmung der niederen Wertigkeitsstufen geschah durch Titration mit Permanganatlösung. Da die Oxydation damit nur langsam zu Ende geht, empfiehlt es sich, die Probe der Lösung in einen Überschuss von Permanganat einzutragen und mit Ferrosulfat zurückzutitrieren. Der Chloridgehalt wurde durch Titration mit Silberlösung nach dem Verfahren von VOLHARD ermittelt.

4. Das elektromotorische Verhalten der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Molybdäns.

CHILESOTTI[1]) hat schon Bestimmungen der Ruhepotentiale der reduzierten Molybdänlösungen bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen ausgeführt. Er verfuhr dabei so, dass er während der elektrolytischen Reduktion einer gegebenen Molybdänlösung deren Titer gegen $KMnO_4$ jeweilig bestimmte und im Augenblick der Probenahme an einer stromlos gehaltenen Platinelektrode deren Potential gegen die Lösung mass. Andererseits führte er die Lösung in bestimmten Stadien der Reduktion in ein besonderes Gefäss über und mass hierin das Potential einer eintauchenden Platinelektrode gegen die Bezugselektrode, als welche er die Normalkalomelelektrode an-

[1]) CHILESOTTI, loc. cit., S. 173 ff.

wandte. Um das Verhältnis der beiden Wertigkeitsstufen aus dem Titer der Lösung zu ermitteln, muss vorausgesetzt werden, dass deren Gesamtmolybdängehalt während der Reduktion unverändert bleibt. Da diese aber mit einem die Anode umgebenden Diaphragma durchgeführt werden muss, ist diese Voraussetzung nur dann streng erfüllt, wenn jede Diffusion von Molybdänlösung in das Diaphragma unterbleibt. Das ist aber nicht ganz zu verhindern. Dadurch haftet den Chilesottischen Messungen eine — freilich unbedeutende — Unsicherheit an, zu der für die *Mo*-3-lösungen die weit bedeutungsvollere Unsicherheit hinzutritt, inwieweit sie die rote bzw. grüne Form in reiner Gestalt enthalten. Da wenigstens die rote Form durch die oben beschriebene Vorbehandlung rein zu gewinnen ist, hielten wir es nicht für überflüssig, die Chilesottischen Messungen an quantitativ und qualitativ tunlich genau gekennzeichneten Lösungen zu wiederholen. Wir haben dabei die Werte von Chilesotti bestätigen können, soweit Vergleiche möglich sind.

Die Messungen wurden an Lösungen vorgenommen, die, wie erwähnt, stets an Molybdän insgesamt 0·5 atomar und in der oben beschriebenen Weise dargestellt waren. Sie wurden in bezug auf freie Salzsäure auf die Konzentrationen 2 norm., 4 norm. und 8 norm. eingestellt, wie es oben näher besprochen ist, und jedesmal 10 cm³ nach bestimmten Mengenverhältnissen gemischt. Die so vorbereitete Lösung wurde in ein mit Stopfen verschlossenes kleines Glasgefäss gebracht. Durch den Stopfen war die Zuführung zur Messelektrode und ein Glasrohr geführt, in das der zur Bezugselektrode hinüberleitende Heber eintauchte. Als diese diente die Mercurosulfatelektrode in 2 norm. H_2SO_4; deren Potential, also das von $Hg \mid Hg_2SO_4$, 2 norm. H_2SO_4, wurde zu $\varepsilon_h = +0{\cdot}676$ Volt angenommen. Alle Messungen wurden bei 18° ausgeführt. Als Messelektroden dienten 1×2 cm grosse Bleche aus Platin, Iridium und Gold. Die beiden ersteren wurden vor jeder Messreihe, nach gründlichem Abspülen mit Wasser und Alkohol, ausgeglüht, die Goldelektrode wurde nur abgespült. Im Bedarfsfalle, vor allem bei der Messung mit *Mo*-3-lösungen, wurde ein langsamer Wasserstoffstrom über die Lösung geleitet, um jede Gefahr der Oxydation durch Luftsauerstoff auszuschliessen. Da die Messelektroden ganz in der Lösung untertauchten, und die roten *Mo*-3-lösungen noch viel edlere Potentiale als Wasserstoff besitzen, war für diese solches Verfahren unbedenklich. Für die Messung an den grünen *Mo*-3-lösungen wurde der Wasserstoffstrom durch einen solchen von

Kohlendioxyd ersetzt. Die Einstellung der Ruhepotentiale Mo^{VI}/Mo^{V} und Mo^{V}/Mo_r^{III} bedurfte einiger Zeit; sie war aber stets nach $^1/_2$ Stunde soweit erreicht, dass die auf Millivolt bestimmten Werte sich in einer weiteren Viertelstunde nicht mehr änderten.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den folgenden Übersichten zusammengestellt; das Vorzeichen der gemessenen Werte der EMK bezieht sich auf den Pol, an dem die Molybdänlösung sich befand.

Übersicht 1.

a) Gleichgewichtspotentiale in der Kette

Messmetall | Mo^{VI}/Mo^{V} in HCl | 2 norm. H_2SO_4, Hg_2SO_4 | Hg. 18° C.

Verhältnis Mo^{VI}/Mo^{V}	Platin		Iridium		Gold		ε_h ber. in Volt
	EMK in Volt	ε_h in Volt für Mo^{VI}/Mo^{V}	EMK in Volt	ε_h in Volt für Mo^{VI}/Mo^{V}	EMK in Volt	ε_h in Volt für Mo^{VI}/Mo^{V}	
				2 norm. HCl			
99 : 1	− 0·083	+ 0·593	− 0·083	+ 0·593	− 0·083	+ 0·593	+ 0·648
97 : 3	− 0·100	+ 0·576	− 0·098	+ 0·578	− 0·100	+ 0·576	+ 0·620
90 : 10	− 0·121	+ 0·555	− 0·121	+ 0·555	− 0·121	+ 0·555	+ 0·587
50 : 50	− 0·144	+ 0·532	− 0·144	+ 0·532	− 0·144	+ 0·532	
10 : 90	− 0·173	+ 0·503	− 0·173	+ 0·503	− 0·173	+ 0·503	+ 0·477
3 : 97	− 0·192	+ 0·484	− 0·181	+ 0·495	− 0·192	+ 0·484	+ 0·444
1 : 99	− 0·206	+ 0·470	− 0·185	+ 0·491	− 0·206	+ 0·470	+ 0·416
				4 norm. HCl			
99 : 1	− 0·044	+ 0·632	− 0·044	+ 0·632	− 0·046	+ 0·630	+ 0·667
97 : 3	− 0·054	+ 0·622	− 0·054	+ 0·622	− 0·054	+ 0·622	+ 0·639
90 : 10	− 0·083	+ 0·593	− 0·083	+ 0·593	− 0·083	+ 0·593	+ 0·606
50 : 50	− 0·125	+ 0·551	− 0·123	+ 0·553	− 0·123	+ 0·553	
10 : 90	− 0·164	+ 0·512	− 0·164	+ 0·512	− 0·164	+ 0·512	+ 0·496
3 : 97	− 0·187	+ 0·489	− 0·185	+ 0·491	− 0·187	+ 0·489	+ 0·463
1 : 99	− 0·198	+ 0·478	− 0·198	+ 0·478	− 0·200	+ 0·476	+ 0·453
				8 norm. HCl			
99 : 1	+ 0·146	+ 0·822	+ 0·106	+ 0·782	+ 0·044	+ 0·720	+ 0·813
97 : 3	+ 0·123	+ 0·799	+ 0·104	+ 0·780	+ 0·040	+ 0·716	+ 0·785
90 : 10	+ 0·098	+ 0·774	+ 0·092	+ 0·768	+ 0·037	+ 0·713	+ 0·752
50 : 50	+ 0·021	+ 0·697	+ 0·040	+ 0·716	+ 0·025	+ 0·701	
10 : 90	− 0·044	+ 0·635	− 0·046	+ 0·630	− 0·044	+ 0·632	+ 0·642
3 : 97	− 0·071	+ 0·605	− 0·060	+ 0·616	− 0·081	+ 0·595	+ 0·609
1 : 99	− 0·102	+ 0·574	− 0·073	+ 0·603	− 0·102	+ 0·574	+ 0·581

Übersicht 2.

b) Gleichgewichtspotentiale in der Kette

Messmetall | Mo^{V}/Mo_r^{III} in HCl | 2 norm. H_2SO_4, Hg_2SO_4 | Hg. 18° C.

Verhältnis Mo^{V}/Mo_r^{III}	Platin		Iridium		Gold		ε_h ber. in Volt
	EMK in Volt	ε_h in Volt für Mo^{V}/Mo_r^{III}	EMK in Volt	ε_h in Volt für Mo^{V}/Mo_r^{III}	EMK in Volt	ε_h in Volt für Mo^{V}/Mo_r^{III}	
2 norm. HCl							
97 : 3	− 0·488	+ 0·188	− 0·475	+ 0·201	− 0·473	+ 0·203	+ 0·158
90 : 10	− 0·527	+ 0·149	− 0·520	+ 0·156	− 0·527	+ 0·149	+ 0·141
50 : 50	− 0·562	+ 0·114	− 0·562	+ 0·114	− 0·562	+ 0·114	
10 : 90	− 0·596	+ 0·080	− 0·596	+ 0·080	− 0·600	+ 0·076	+ 0·087
3 : 97	− 0·620	+ 0·056	− 0·620	+ 0·056	− 0·620	+ 0·056	+ 0·070
1 : 99	− 0·622	+ 0·054	− 0·622	+ 0·054	− 0·622	+ 0·054	+ 0·056
4 norm. HCl							
97 : 3	− 0·418	+ 0·258	− 0·417	+ 0·259	− 0·418	+ 0·258	+ 0·220
90 : 10	− 0·462	+ 0·214	− 0·452	+ 0·224	− 0·462	+ 0·214	+ 0·203
50 : 50	− 0·500	+ 0·176	− 0·493	+ 0·183	− 0·500	+ 0·176	
10 : 90	− 0·525	+ 0·151	− 0·520	+ 0·156	− 0·525	+ 0·151	+ 0·149
3 : 97	− 0·535	+ 0·141	− 0·533	+ 0·143	− 0·533	+ 0·143	+ 0·132
1 : 99	− 0·543	+ 0·133	− 0·541	+ 0·135	− 0·541	+ 0·135	+ 0·118
8 norm. HCl							
97 : 3	− 0·354	+ 0·322	− 0·354	+ 0·322	− 0·352	+ 0·324	+ 0·310
90 : 10	− 0·387	+ 0·289	− 0·385	+ 0·291	− 0·375	+ 0·301	+ 0·293
50 : 50	− 0·410	+ 0·266	− 0·412	+ 0·264	− 0·416	+ 0·260	
10 : 90	− 0·443	+ 0·233	− 0·450	+ 0·226	− 0·443	+ 0·233	+ 0·239
3 : 97	− 0·458	+ 0·218	− 0·460	+ 0·216	− 0·458	+ 0·218	+ 0·222
1 : 99	− 0·476	+ 0·200	− 0·479	+ 0·197	− 0·476	+ 0·200	+ 0·208

Die Übereinstimmung der Messungen an den drei Arten von Messelektroden kann bis auf die Reihe Mo^{VI}/Mo^{V} in 8 norm. HCl als genügend angesehen werden, dass die gemessenen Werte als annähernd den Gleichgewichten zwischen Lösung und Elektrode entsprechend gelten dürfen. Ihnen müssen, worauf es hier in erster Linie ankommt, bei reversiblem Verlauf der fortschreitenden Reduktion die Potentiale der Kathode in kleinem Abstand parallel verlaufen. Die an der Goldelektrode hervorgetretenen starken Abweichungen der edelsten Potentialwerte beruhen jedenfalls auf ungenügender Einstellung der von der Elektrode aufgenommenen Sauerstoffbeladung mit der, welche der freien Energie der Lösung entspräche. In diesen Fällen werden die am Platin gemessenen Werte als die wahrscheinlichsten zu gelten haben.

Nach dem, was in Abschn. 2 über die Natur der Molybdänlösungen gesagt ist, sollen als die vorwiegenden potentialbildenden Vorgänge die folgenden angenommen werden:

$$\text{in } Mo^{VI}/Mo^{V}\text{: } Mo^{VI}O_2^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Mo^{V}O^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O + \oplus; \qquad (6)$$

$$\text{in } Mo^{V}/Mo^{III}\text{: } Mo^{V}O^{\cdot\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Mo^{III\cdot\cdot\cdot} + H_2O + 2\oplus. \qquad (7)$$

Danach würde die Abhängigkeit der Potentiale bei 18° C von der Zusammensetzung der Lösung durch folgende Formeln auszudrücken sein:

$$\varepsilon_{Mo^{VI}/Mo^{V}} = +\varepsilon_0 + 0{\cdot}058 \log (a_{H^\cdot})^2 + 0{\cdot}058 \log \frac{c_{Mo^{VI}}}{c_{Mo^{V}}},$$

$$\varepsilon_{Mo^{V}/Mo_r^{III}} = +\varepsilon_0' + 0{\cdot}029 \log (a_{H^\cdot})^2 + 0{\cdot}029 \log \frac{c_{Mo^{V}}}{c_{Mo^{III}}},$$

wobei $c_{Mo^{VI}}$ bis $c_{Mo^{III}}$ die analytisch bestimmbaren Gesamtkonzentrationen der einzelnen Wertigkeitsstufen an die Stelle von deren Aktivitäten gesetzt sind. Damit ist die zweifellos willkürliche Annahme gemacht, dass die Aktivitäten der einzelnen Wertigkeitsstufen sich bei der gleichen Acidität immer im gleichen Verhältnis ändern, wie deren Gesamtkonzentrationen, d. h. im Sinne der Annahme der Vorgänge (6) und (7), dass die daran als elektromotorisch wirksam angenommenen Anteile der Gesamtkonzentrationen nach ihrer Aktivität im gleichen Verhältnis wie die letzteren stehen. Setzt man die für eine gegebene Acidität und für die im Verhältnis 50:50 gemischte Lösung am Platin gemessenen Potentiale gleich $\varepsilon_0 + 0{\cdot}058 \log (a_{H^\cdot})^2$ bzw. $\varepsilon_0' + 0{\cdot}029 \log (a_{H^\cdot})^2$, so kann man unter den genannten Annahmen die Potentiale anderer Mischungen berechnen, um zu prüfen, wie weit diese Annahmen der Wirklichkeit sich annähern. Die so berechneten Werte sind unter ε_h ber. in der letzten Spalte der voraufgehenden Übersichten verzeichnet, und in der die am Platin beobachteten Werte veranschaulichenden Kurvenzeichnung Fig. 1 als gestrichelte Kurven eingetragen[1]).

Wie man sieht, sind die Abweichungen beträchtlich und liegen in dem Sinne, dass für Mo^{VI}/Mo^{V} in 2 norm. HCl und 4 norm. HCl die beobachteten Kurven gestreckter verlaufen als die berechneten, während in 8 norm. HCl das umgekehrte gilt; für Mo^{V}/Mo^{III} liegen die berechneten Kurven auf der Seite der höheren Mo^{V}-Konzentration stets unterhalb der beobachteten. Abweichungen zwischen Beobach-

[1]) Diese und die weiteren Zeichnungen hat Herr Dipl.-Ing. A. LANDGRAF ausgeführt; für seine sorgfältige Arbeit sei ihm auch hier der beste Dank ausgesprochen.

tung und Rechnung sind nur zu erwarten, da der Zustand in den salzsauren Lösungen der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Molybdäns viel zu verwickelt ist, als dass er mit den vereinfachenden Annahmen, von denen wir ausgingen, über grössere Konzentrationsgebiete hin im Einklange stehen könnte. Wenn man auch die Gründe für die Abweichungen im einzelnen wahrscheinlich machen kann, so

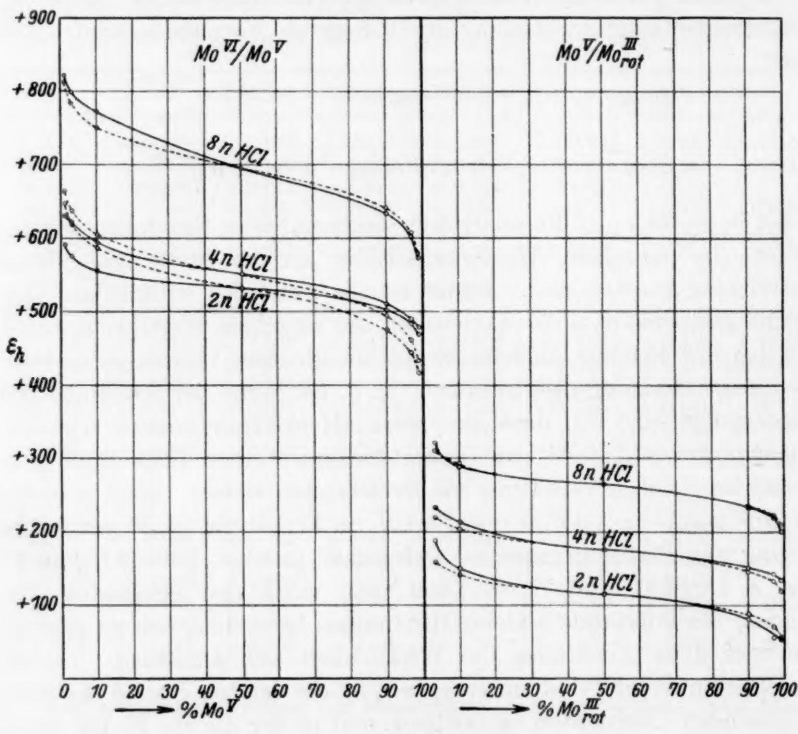


Fig. 1.

bleiben diese Deutungen angesichts unserer geringen Kenntnis über den Zustand in diesen Lösungen zu unsicher, als dass ihre nähere Erörterung sich rechtfertigte. Wir wollen uns mit der Feststellung begnügen, dass und in welcher Richtung und in welchem Masse das tatsächliche elektromotorische Verhalten von Molybdänlösungen gegebener Acidität von dem unter der einfachsten Annahme zu Erwartenden abweicht.

Besonders stark ist der Einfluss der Acidität der Lösung. Würde er sich auf das durch die Formeln (6) und (7) wiedergegebene Mass

beschränken, so müsste, wenn die Gesamtkonzentration der Salzsäure für $a_{H^{\cdot}}$ gesetzt wird, das Potential der 50:50-Lösung bei jeder Verdopplung der Salzsäurekonzentration für Mo^{VI}/Mo^{V} um $2 \cdot 0{\cdot}058 \log 2 = 0{\cdot}0348$ Volt, für Mo^{V}/Mo^{III} um $2 \cdot 0{\cdot}029 \log 2 = 0{\cdot}0174$ Volt edler werden. Bei Berücksichtigung der Aktivität der Salzsäure[1]) sollten diese Differenzen d folgende Beträge haben:

	für Mo^{VI}/Mo^{V}	für Mo^{V}/Mo^{III}
von 2 norm. HCl zu 4 norm. HCl	$d = 0{\cdot}064$ Volt	$d = 0{\cdot}034$ Volt
von 4 norm. HCl zu 8 norm. HCl	$d = 0{\cdot}097$ „	$d = 0{\cdot}048$ „ ,

während aus den Beobachtungen an den 50:50-Lösungen sich ergibt:

	Mo^{VI}/Mo^{V}		Mo^{V}/Mo^{III}	
2 norm. HCl . .	$\varepsilon_h = +0{\cdot}532$ Volt	$d = 0{\cdot}019$	$\varepsilon_h = +0{\cdot}114$ Volt	$d = 0{\cdot}062$
4 norm. HCl . .	$\varepsilon_h = +0{\cdot}551$ „	$d = 0{\cdot}136$	$\varepsilon_h = +0{\cdot}176$ „	$d = 0{\cdot}090$
8 norm. HCl . .	$\varepsilon_h = +0{\cdot}697$ „		$\varepsilon_h = +0{\cdot}266$ „	

Die hier beobachteten Potentialabstände sind also fast durchweg weit grösser als berechnet. Gegenüber den in der kleinsten Acidität gefundenen Werten verschieben sich also die Potentiale bei steigender Säurekonzentration stärker nach der edleren Seite hin als es zu erwarten ist, wenn die Salzsäure nur im Sinne der Gleichungen (6) und (7) das elektromotorische Verhalten der Molybdänlösungen beeinflusste. Dort wo in Wirklichkeit die beobachteten Differenzen grösser sind als die berechneten, wäre das dahin zu deuten, dass zur erstgenannten Wirkung noch eine Wirkung der Säure in der Richtung hinzutritt, dass steigende Salzsäurekonzentration den elektromotorisch wirksamen Anteil der höheren Wertigkeitsstufe verhältnismässig stärker vergrössert als den der niederen. In dem einen Falle, in dem die Differenz zu klein gefunden ist, wäre eine Wirkung im umgekehrten Sinne anzunehmen. Das alles ist auch durchaus zu erwarten, da die Salzsäure einerseits der bei den höheren Wertigkeitsstufen besonders starken Hydrolyse entgegenwirkt, andererseits durch die komplexbildende Wirkung ihrer Anionen sehr stark in die in den Molybdänlösungen herrschenden Zustände eingreift.

Von besonderem Interesse ist das elektromotorische Verhalten der grünen Mo-3-lösungen, also die Lage der Potentiale Mo^{V}/Mo_{g}^{III}. Wie A. Chilesotti schon feststellte, sind diese Potentiale

[1]) Nach Lewis und Randall, Thermodynamics, S. 336, ist der Aktivitätskoeffizient von 2 norm. HCl 1·032, von 4 norm. HCl 1·84 und von 8 norm. HCl 6·30.

sehr unedel und erreichen für annähernd vollständig zur *Mo*-3-stufe reduzierte grüne Lösungen Beträge von $\varepsilon_h = -0{\cdot}20$ Volt. Dem entspricht, wie schon gesagt, die Fähigkeit solcher Lösungen, Wasserstoffion zu freiem Wasserstoff zu entladen im Sinne der Gleichung

$$Mo^{\cdots} + H_2O \rightleftarrows MoO^{\cdots} + H_2. \tag{4}$$

Wie in allen ähnlichen Fällen bei $Ti^{\cdots}$, $Cr^{\cdot\cdot}$, $V^{\cdot\cdot}$ unterliegt dieser Vorgang starken Hemmungen. Diese werden durch Berührung mit platiniertem Platin beseitigt. Metalle mit höherer Überspannung für die Wasserstoffentwicklung werden durch solche Lösungen zunächst nur mit Wasserstoff beladen und können dessen Entwicklung erst in regelmässigem Strom veranlassen, wenn die Lösung ihnen das dazu erforderliche Potential erteilt. Da dieses am glatten Platin in 2 norm. *HCl* für eine langsam und regelmässig aufperlende Wasserstoffentwicklung um mehrere Zehntel Volt unedler liegt als das reversible Wasserstoffpotential, können an ihm die Potentiale der grünen Molybdän-3-lösungen wenigstens annähernd bis zu diesen Beträgen ermittelt werden. Es besteht dafür aber hier die weitere Schwierigkeit, dass die grüne Form der *Mo*-3-verbindungen sich in die rote umwandelt. Auch dieser Vorgang unterliegt allem Anschein nach katalytischen Einflüssen, zumal durch *Mo*-5-verbindungen. Diese Erscheinung sicherzustellen, ist uns aber nicht gelungen, da wir keine Möglichkeit fanden, die roten und die grünen *Mo*-3-verbindungen nebeneinander ihrer Menge nach zu ermitteln. Versuche, dies durch die zeitliche Verfolgung der Potentiale von in die Lösung tauchenden Metallelektroden zu verfolgen, schlugen fehl, weil der zeitliche Gang dieser Potentiale weit stärker bestimmt ist durch die Änderung der anfangs den Elektroden erteilten Wasserstoffbeladungen, als durch die Änderungen in der Lösung selbst, mit denen diese Wasserstoffbeladungen ins Gleichgewicht zu treten streben. Es überlagern sich die Vorgänge:

$$Mo_g^{\cdots} \rightarrow Mo_r^{\cdots} \tag{4a}$$

und die Rückbildung von $Mo^{\cdots}$ nach

$$MoO^{\cdots} + 2H \rightarrow H_2O + Mo^{\cdots}, \tag{4}$$

sobald durch den ersten die $Mo_g^{\cdots}$-Konzentration kleiner geworden ist, als sie mit der *H*-Beladung der Elektrode im Gleichgewicht ist.

Die Aufgabe, die gesuchten Potentiale Mo^{V}/Mo_g^{III} zu ermitteln, kann daher nur annähernd gelöst werden. Wir sind dabei folgendermassen verfahren: Es wurde an platinierter Kathode wieder eine 2 norm. salzsaure *Mo*-5-lösung hergestellt und an glattem Platin eine

2 norm. salzsaure grüne *Mo*-3-lösung, und zwar mit höherer Stromdichte (0·008 Amp./cm²), damit ihre Bereitung so schnell wie möglich vor sich ging. Es wurden nun 30 cm³ der *Mo*-5-lösung rasch nacheinander mit wachsenden Mengen der *Mo*-3-lösung versetzt und jedesmal das Potential einer zuvor schon längere Zeit mit der reinen *Mo*-5-lösung in Berührung gewesenen glatten Platinelektrode von 1×2 cm Grösse sofort nach der Mischung und 5 Minuten später gemessen. Dabei wurde die Lösung durch einen Glasrührer in Bewegung gehalten, damit immer frische Teile von ihr an die Elektrode gelangten. In dieser Weise wurde verfahren, bis insgesamt auch 30 cm³ der *Mo*-3-lösung zugegeben waren, also die 50:50-Mischung erreicht war. Um die Mischungen mit überwiegendem Mo_g^{III} zu messen, wurde eine frische Lösung von diesem dargestellt und nun jedesmal neue 30 cm³ von ihr mit wachsenden Mengen der *Mo*-5-lösung versetzt und die Messungen in gleicher Weise wie vorher durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt und durch die Kurvenzeichnung Fig. 2 erläutert.

Übersicht 3.

$Pt \mid Mo^{V}/Mo_g^{III}$ in 2 norm. $HCl \mid$ 2 norm. H_2SO_4, $Hg_2SO_4 \mid Hg$. 18° C.
Ausgangslösung 30 cm³ 0·5 atomarer *Mo*-5-lösung.

Zusatz an Mo_g^{III}-Lösung cm³	Mischungsverhältnis Mo^{V}/Mo_g^{III}	Sofort		Nach 5 Minuten	
		EMK in Volt	ε_h in Volt	EMK in Volt	ε_h in Volt
0	100 : 0	— 0·297	+ 0·379		
1·0	96·8 : 3·2	— 0·552	+ 0·124	— 0·552	+ 0·124
1·0	93·7 : 6·3	— 0·647	+ 0·029	— 0·583	+ 0·093
3·0	85·4 : 14·6	— 0·700	— 0·024	— 0·594	+ 0·082
5·0	75 : 25	— 0·721	— 0·045	— 0·611	+ 0·065
10	60 : 40	— 0·730	— 0·054	— 0·615	+ 0·061
10	50 : 50	— 0·724	— 0·048	— 0·619	+ 0·057

Ausgangslösung
jedesmal neue 30 cm³ 0·5 atomare grüne *Mo*-3-lösung.

Zusatz an Mo^{V}-Lösung cm³	Mischungsverhältnis Mo^{V}/Mo_g^{III}	Sofort		Nach 5 Minuten	
		EMK in Volt	ε_h in Volt	EMK in Volt	ε_h in Volt
0	0 : 100	— 0·876	— 0·200		
0·5	1·6 : 98·4	— 0·830	— 0·154	— 0·811	— 0·135
2·0	6·3 : 93·7	— 0·787	— 0·111	— 0·760	— 0·084
5·0	14·6 : 85·4	— 0·783	— 0·107	— 0·699	— 0·023
10·0	25 : 75	— 0·773	— 0·097	— 0·656	+ 0·020
30·0	50 : 50	— 0·741	— 0·065	— 0·627	+ 0·049

Man erkennt aus Fig. 2, dass die von beiden Seiten her gemessenen Kurventeile in grober Annäherung zusammentreffen, und darf daher wohl die in beiden Reihen sofort gemessenen Werte für die gesuchten Potentiale als eine untere Grenzlage gelten lassen, die jedenfalls noch edler erscheint, als es den wahren Werten entspricht. Für den schon nach 5 Minuten meist beträchtlichen Rückgang der Potentiale auf weniger unedle Werte ist die Wasserzersetzung erheblich mitbestimmend. Denn man kann, soweit die geringe Durchsichtigkeit der Lösung es gestattet, in überwiegend $Mo_g^{\cdots}$ enthaltender Lösung ein sehr schwaches aber dauerndes Aufperlen von Wasserstoffbläschen an der Elektrode beobachten.

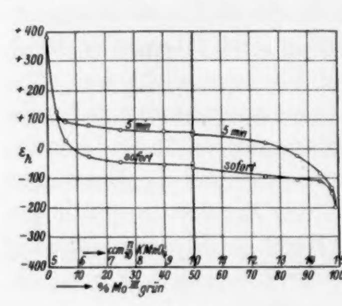


Fig. 2.

Das kann stark vermindert werden, wenn man die Grösse der katalysierenden Metallfläche vermindert und statt des Platinblechs einen dünnen Platindraht anwendet, und noch mehr, wenn man einen Golddraht benutzt. Unter solchen Umständen macht sich, wenn die Drähte vorher an der Luft sich befunden hatten, die anfänglich steigende Wasserstoffbeladung der Elektroden bemerkbar, indem die Potentiale zunächst unedler werden und erst dann langsam wieder edler werden, indem der Vorgang $Mo_g^{\cdots} \rightarrow Mo_r^{\cdots}$ sowie die Wasserzersetzung fortschreiten. Folgende Beobachtungen kennzeichnen die Sachlage; sie wurden mit je 20 cm³ einer frisch hergestellten 2·5 norm. *HCl*, 0·5 atomaren grünen *Mo*-3-lösung, von der 1 cm³ 14·93 cm³

Übersicht 4.

Zeit nach Einbringen der Elektrode in die Lösung	Platindraht		Golddraht	
	ε_h in Volt	Kubikzentimeter 0·1-$KMnO_4$ für 1 cm³ der Lösung	ε_h in Volt	Kubikzentimeter 0·1-$KMnO_4$ für 1 cm³ der Lösung
5 Min.	—0·140	—	—0·228	—
3 Std.	—0·188	—	—0·226	—
15 „	—0·205	14·32	—0·226	14·26
48 „	—0·221	—	—0·233	—
112 „	—0·223	12·02	—0·237	14·15
7½ Tage	—0·215	11·55	—0·255	14·13
12 „	—0·180	10·93	—0·245	11·55
15½ „	—0·144	10·89	—0·239	11·44
25 „	—0·048	—	—0.203	—

0·1 norm. $KMnO_4$-Lösung verbrauchte, in einer Kohlendioxydatmosphäre an kurzen dünnen Drähten ausgeführt.

Man sieht, wie trotz des Titerrückgangs, also während das Verhältnis Mo^V/Mo^{III} ansteigt, und trotz der aus der fortschreitenden Farbenänderung erkennbaren langsamen Umwandlung $Mo_g^{\cdots} \rightarrow Mo_r^{\cdots}$, das Potential in beiden Fällen auf unedlere Werte steigt, als sie im Höchstfalle in der vorigen Versuchsreihe erreicht wurden; auch die jetzt erreichten Potentiale $\varepsilon_h = -0·22$ Volt an Platin, —0·25 Volt an Gold, liegen also sicher noch edler, als sie einer an Mo^V sehr armen grünen 0·5 atomaren Mo^{III}-Lösung in 2·0 bis 2·5 norm. HCl streng entsprechen.

In der mit glattem Platinblech in Berührung stehenden Lösung war nach 25 Tagen das grüne Mo^{III} sehr weitgehend in das rote übergegangen. An einem platinierten Platinblech von 1×2 cm Grösse ging das Potential von 69 cm³ der gleichen grünen Ausgangslösung im Laufe von 72 Stunden von $\varepsilon_h = -0·02$ Volt auf —0·005 Volt, während die grüne Farbe in rotbraun umgeschlagen und der Titer von 14·92 auf 12·52, also um 2·40 cm³ $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ zurückgegangen war, während er, wenn alles Mo^{III} unter Wasserstoffentwicklung in Mo^V übergegangen wäre, sich um 9·9 cm³ $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ hätte verringern müssen. Demgemäss bleibt auch die Wasserstoffentwicklung stets weit hinter der theoretischen, für Vorgang (4) zu erwartenden zurück; der Vorgang $Mo_g^{\cdots} \rightarrow Mo_r^{\cdots}$ verbraucht, zumal am Platin, bei gewöhnlicher Temperatur den überwiegenden Teil des grünen $Mo^{\cdots}$. Bei gesteigerter Temperatur ist das noch in höherem Grade der Fall. Führt man die Versuchsreihe der Übersicht 4 an glatten Drähten von Platin und Gold bei 50° C aus, so ist schon nach etwa 2 Stunden die grüne Anfangsfarbe weitgehend nach rot umgeschlagen, die Potentiale, die nach 5 Minuten am Platin $\varepsilon_h = -0·155$ Volt, am Gold —0·209 Volt betrugen, liegen jetzt bei —0·165 bzw. —0·205 Volt, nach 15 Stunden bei —0·102 und —0·104 Volt, und nach 48 Stunden bei —0·057 und —0·054 Volt, während der Titer der Lösung nur um wenige Zehntel Kubikzentimeter $KMnO_4$ herabgegangen ist. Das zeigt, wie die anfangs durch den Vorgang der Wasserzersetzung den Elektroden erteilten Wasserstoffbeladungen deren Potential massgebend bestimmen, wenn auch die Lösung schon lange die Fähigkeit zu neuer Wasserstoffbeladung verloren hat. Taucht man frische, in einer Ferro-Ferrilösung vorgebadete Drähte in die in der Umsetzung begriffene Lösung, so zeigen diese weit weniger unedle Potentiale, als die von

Anfang an mit der Lösung in Berührung befindlichen, aber der Abstand der Potentiale zwischen beiden Arten von Drähten nimmt mit der Zeit ab und verschwindet schliesslich. Andererseits rechtfertigt diese bei 50° C gemachte Erfahrung das Vorgehen, die in verdünnter Salzsäure dargestellten grünen *Mo*-3-lösungen durch rasches Erhitzen auf 100° C in reine rote *Mo*-3-lösungen zu verwandeln, wie sie für die Messungen von deren elektromotorischem Verhalten benutzt wurden.

Betreffs der grünen *Mo*-3-lösungen muss man sich mit der Feststellung begnügen, dass sie bei Gegenwart von sehr wenig *Mo*-5-lösung um mindestens 0·3 Volt unedlere Potentiale zeigen als die roten *Mo*-3-lösungen von gleicher Konzentration und in 2 norm. HCl.

(Schluss folgt.)

Über die Lichtabsorption der Nitrophenole. II.

Die Lichtabsorption der Nitrophenole in sauren Lösungen (und in organischen Lösungsmitteln)[1]).

Von

J. Eisenbrand und H. v. Halban.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 11. 29.)

Die Beziehungen zwischen der Lichtabsorption verschiedener Nitrophenole in sauren Lösungen und in nichtwässerigen Lösungsmitteln. — Verschiedenheit der undissoziierten Nitrophenole und der Nitroanisole. — Schwierigkeiten für eine Theorie der elektrolytischen Dissoziation. — Zuordnung der Absorptionsgebiete zu einzelnen Gruppen der Nitrophenolmoleküle.

Vergleicht man auch hier die stattfindenden Spektraländerungen bei aufeinanderfolgender Einführung oder Wegnahme einer Nitrogruppe, so sieht man, dass hier zwar etwas andere Verhältnisse herrschen als in alkalischer Lösung, insofern, als sämtliche Spektra näher aneinander gerückt sind und sich im Bandenabstand viel weniger unterscheiden. Doch sind die Spektra von Pikrinsäure und α-Dinitrophenol einander wieder sehr ähnlich[2]), und ebenso die von *o*-Nitrophenol und *o*-*o*-Dinitrophenol. Mit anderen Worten: Der Kreisprozess, der in alkalischer Lösung die Verhältnisse so einfach erscheinen liess, gilt auch hier (Fig. 1).

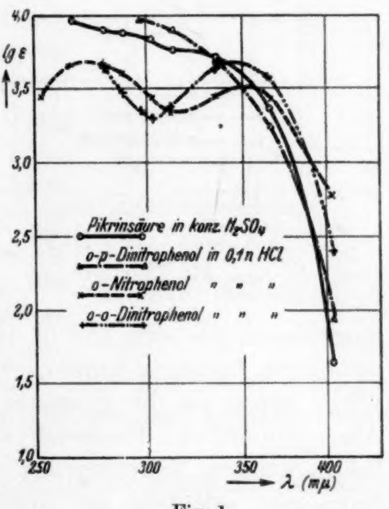


Fig. 1.

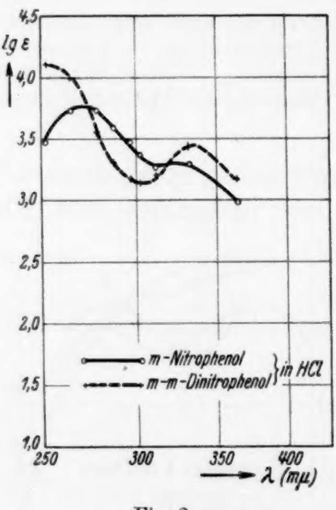
Beide *m*-Nitrophenole unterscheiden sich wieder etwas mehr voneinander als die *o*-Nitrophenole (Fig. 2), doch sind die Unterschiede immer noch tertiär.

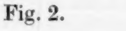
---

[1]) I. Mitteilung siehe Z. physik. Ch. (A) **130**, 30. 1930 [2]) Die Identität der Spektra von Pikrinsäure und α-Dinitrophenol in verdünnt wässerigen Lösungen für eine Hartley-Baly Methode hat F. Bortini bereits früher in einer auf Veranlassung von G. Bredig ausgeführten Arbeit festgestellt. Z. physikal. Ch. **87**, 104. 1914.

Die in der ersten Mitteilung abgeleitete Regelmässigkeit gilt somit in verdünnten Elektrolytlösungen, unabhängig davon, ob die Nitrophenole in dissoziierter oder undissoziierter Form vorliegen[1]).

Fig. 3 zeigt vergleichend die Lichtabsorption der drei Mononitrophenole in verdünnter Salzsäure. Eigenartigerweise werden die Lichtabsorptionen von *o*- und *m*-Nitrophenol einander sehr ähnlich, besonders im zweiten Maximum, während im ersten etwas grössere Unterschiede herrschen. Marchlevski und Moroz[2]) haben schon früher auf ähnliche Verhältnisse in alkoholischen Lösungen der Nitrophenole




Fig. 2.

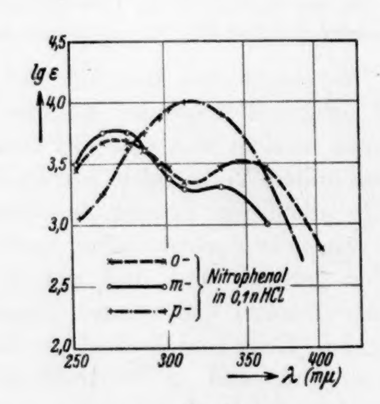


Fig. 3.

hingewiesen, die sich nur in der Grösse von Salzeffekten von sauren wässerigen Lösungen unterscheiden. Das *p*-Nitrophenol verhält sich völlig anders als die genannten. Es hat einen anderen Typ der Absorptionskurve. Es erweckt den Anschein, als ob die zwei in den beiden anderen Nitrophenolen weiter auseinanderliegenden Banden, deren eine jedenfalls der Nitrogruppe, deren andere dem Benzolkern zukommt, hier zu einer verschmolzen wären.

[1]) Wollte man die Salzbildung der Nitrophenole durch eine Chinontheorie erklären, so liesse sich zwar verstehen, warum hier eine zweite Nitrogruppe, in gleicher Stellung wie die erste, keine Rolle mehr spielt. Es liesse sich aber schwer verstehen, warum dies in saurer Lösung ebenso ist. Freilich könnte man auch für die undissoziierten Nitrophenole schon eine chinoide Struktur annehmen.

[2]) L. Marchlevski u. A. Moroz, Bull. Soc. chim. **35**, 474. 1924.

Zweifellos lässt sich bei den Nitrophenolen das optische Verhalten kaum befriedigend durch die Annahme darstellen, dass zwei oder drei optisch zum Ausdruck kommende Formen existieren können, das Ion, das nichtdissoziierte Ionenmolekül und das homöopolare Molekül. Ja, nicht einmal für einfachere Benzolderivate gilt dies. G. SCHEIBE[1]) hat z. B. beim einfachen Hexamethylbenzol, dann beim Anisol, schliesslich beim Nitrobenzol, Änderungen in der Lichtabsorption beim Wechsel des Lösungsmittels bekommen, die teilweise von solcher Grösse sind, dass sie die oben besprochenen sekundären Änderungen erreichen, mit $\Delta \log \varepsilon =$ bis zu 1. Nach früheren Anschauungen hätte man es dabei in den verschiedensten Lösungsmitteln stets mit der Lichtabsorption der einen optisch nicht weiter mehr veränderlichen homöopolaren Molekülform zu tun. Wir können einen ähnlichen Fall beschreiben, bei dem Änderungen der Lichtabsorption erfolgen, die etwa der Absorptionsänderung von Anisol beim Übergang von Hexanlösung zu Tetrachlorkohlenstofflösung[2]) entsprechen, nämlich den Übergang eines Maximums in Endabsorption beim Wechsel des Lösungsmittels. Diesen Vorgang hat man früher stets einer einschneidenden Änderung im Bau des absorbierenden Moleküls zugeschrieben. Wir stellen es einstweilen dahin, ob diese Absorptionsänderung irgendwelche Verbindungsbildung mit dem Lösungsmittel oder Assoziation oder gegebenenfalls Isomerie[3]) entspricht und werden nach weiteren Untersuchungen darauf zurückkommen.

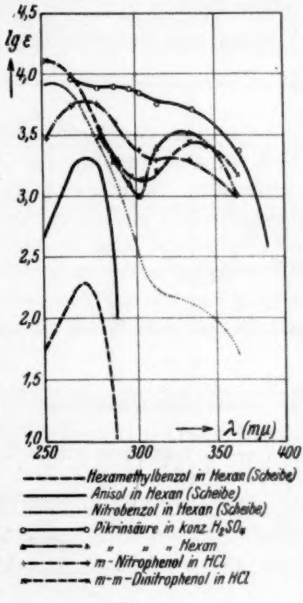


Fig. 4.

Die Lichtabsorption der Pikrinsäure in konzentrierter Schwefelsäure, die andererseits nahezu identisch ist mit der von 1, 2, 4-Dinitrophenol in verdünnter Salzsäure (vgl. Fig. 1 und 4), unterscheidet sich sehr stark von der Lichtabsorption der Pikrinsäure in Hexan (vgl. Fig. 4), und die Unterschiede sind etwa von gleicher Art und Grössenordnung wie die zwischen den Lichtabsorptionen von Anisol in Hexan

[1]) G. SCHEIBE, Berl. Ber. **60**, 2616. 1927. [2]) G. SCHEIBE, loc. cit. [3]) Vgl. ST. GOLDSCHMIDT und F. GRÄF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1858. 1928.

einerseits und in Tetrachlorkohlenstoff andererseits. Die Untersuchung des früher besprochenen und ähnlicher Kreisprozesse unter Wechsel des Lösungsmittels dürfte, unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, eine Reihe neuer optischer Tatsachen ans Licht fördern.

Sieht man zunächst von der weiteren Erörterung dieser noch offenen Fragen ab, und bezieht lediglich das Bekannte in die Betrachtung mit ein, so ergibt sich weiter folgendes:

1. Wie eine Untersuchung des *p*-Nitrophenols in 0·1 norm. $HClO_4$ unter Zusatz von $NaClO_4$ zeigt[1]), treten auch bei der undissoziierten Verbindung Salzeffekte auf (vgl. Fig. 5, ferner SCHEIBE, loc. cit.).

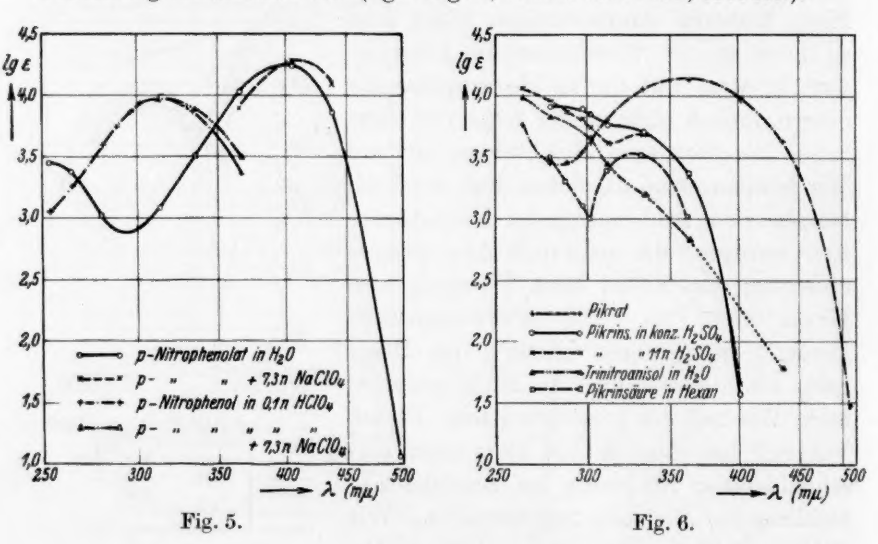


Fig. 5. Fig. 6.

2. Die Unterschiede zwischen den undissoziierten Nitrophenolen und den zugehörigen Nitroanisolen sind so gross, dass sie bereits vor Jahren durch qualitative Untersuchungen erkannt wurden[2]). Wir beschränkten uns aus diesem Grunde darauf, dies an einem Beispiel nochmals klarzustellen, und wählten hierzu die Pikrinsäure und das Trinitroanisol.

In Fig. 6 ist das Spektrum der undissoziierten Pikrinsäure in konzentrierter Schwefelsäure wiedergegeben, ausserdem das der Pikrin-

---

[1]) Es wird dabei vorausgesetzt, dass $NaClO_4$ die Dissoziation von $HClO_4$ nicht grössenordnungsmässig zurückdrängt. [2]) Vgl. H. KAUFMANN, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischen Konstanten. Stuttgart 1920. E. C. C. BALY, W. B. TUCK und E. G. MARSDEN, J. Chem. Soc. London **97**, 571. 1910.

säure in Hexan und schliesslich das des Trinitroanisols in Wasser, das wir in einer Lösung der Konzentration $6{\cdot}92 \cdot 10^{-4}$ aufgenommen haben.

Die Verseifung des Trinitroanisols[1]), die in Wasser anscheinend ziemlich rasch erfolgt, bildet eine beachtenswerte Fehlerquelle bei der Aufnahme des Spektrums.

Die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Überführung in Pikrat durch verdünnte (0·05 norm.) *NaOH* und Messung der Lichtabsorption bei 436 mμ, wo die Lichtabsorption des Pikrats gegen Überalkalisierung sehr unempfindlich ist.

Die Bestimmung der Lichtabsorption des Trinitroanisols bei 436 mμ ergibt übrigens eine Kontrolle auf seinen etwaigen Gehalt an freier Pikrinsäure. Selbst wenn diese Lichtabsorption ausschliesslich auf einen solchen Gehalt zurückzuführen, für das Trinitroanisol selbst also ε_{436} mμ verschwindend klein wäre, könnte der Gehalt an freier Pikrinsäure nur 1·5% betragen.

Diese Menge freier Pikrinsäure kann das Spektrum des Trinitroanisols schon bei 366 mμ nur noch um 0·1 im Logarithmus, bei 334 mμ nur noch um 0·03 im Logarithmus entstellen, Grössen, die im Vergleich zu dem Unterschied: Pikrinsäure in konzentrierten Säuren (und Hexan) einerseits, Trinitroanisol andererseits so gering sind, dass man sie vernachlässigen kann. Somit ist das Spektrum des Trinitroanisols von 366 mμ abwärts genügend genau bekannt und deshalb ausgezogen gezeichnet. Da auch ε_{436} trotzdem sich den übrigen Werten gut anschliesst, so wurde trotz der Fehlermöglichkeit die Kurve bis hierher punktiert verlängert.

Es zeigt sich somit auch hier keine Übereinstimmung zwischen der Lichtabsorption der undissoziierten Säure und des Esters (bzw. Äthers), ähnlich wie nach Baly, Tuck und Marsden[2]) bei den anderen Nitrophenolen. Andererseits ist in der Lösung der Pikrinsäure in konzentrierten Säuren keine merkliche Dissoziation mehr vorhanden, wie aus den Messungen von v. Halban und Ebert[3]) hervorgeht[4]).

Somit ergibt sich: Nitrophenole sind bereits so komplizierte Verbindungen, dass zur Definition ihres optischen Verhaltens, selbst wenn nur Wechsel des p_H erfolgt, die einfache Charakterisierung als Säure nicht mehr ausreicht.

Die Unterschiede zwischen Pikrinsäure in Hexan und konzentrierten Säuren einerseits, Trinitroanisol andererseits, sind keinesfalls

---

[1]) Über die Verseifung des Trinitroanisols vgl. A. Cahours, Ann. Chim. Phys. (3) **25**, 26. [2]) Vgl. E. C. C. Baly, W. B. Tuck und E. G. Marsden, loc. cit. [3]) Vgl. H. v. Halban und L. Ebert, loc. cit., S. 363. [4]) Erhebliche Unterschiede zwischen den Spektren der nichtdissoziierten Säure und des Esters finden sich auch bei den Trithiocarbonsäuren (vgl. H. v. Halban, A. Mackert und W. Ott, Z. Elektrochem. **29**, 445. 1923).

so belanglos, wie die zwischen undissoziierter Salpetersäure in Hexan und dem Salpetersäureester[1]).

Es erscheint nicht überflüssig, in diesem Zusammenhang einmal die Frage aufzuwerfen, in welchen Fällen, ausser bei Salpetersäure, bis jetzt die optische Identität (oder wenigstens sehr geringe Verschiedenheit) zwischen Ester und undissoziierter Säure erwiesen ist, um so mehr, da in letzter Zeit nicht nur optische, sondern auch andere Eigenschaften unter dieser Voraussetzung zu weittragenden theoretischen Schlüssen herangezogen werden.

Anscheinend wird von einer gewissen Grenze an, die durch die wachsende Kompliziertheit der Verbindungen gegeben ist, eine einfache Charakteristik als Säure oder Base für einen organischen Elektrolyt bei wechselndem p_H nicht mehr zur Beschreibung des optischen Verhaltens ausreichen. Das Auffinden dieser Grenzen dürfte unseres Erachtens aus theoretischen Gründen von Interesse sein[2]).

Jedenfalls wird das Problem des optischen Verhaltens der Säuren durch die Tatsache, dass ihre nichtdissoziierten Moleküle optisch nicht immer, wie bisher allgemein angenommen, „esterähnlich“ sind, wesentlich komplizierter.

Im Sonderfall der Pikrinsäure ist es ganz klar, dass das Auftreten solcher grosser (sekundärer) Änderungen bei Lösungsmittelwechsel und beim Übergang zum Ester, die durch elektrolytische Dissoziation nicht zu erklären sind, jedenfalls das Suchen nach undissoziierten Ionenmolekülen aussichtslos macht. Denn da diese Form nur einen optischen Effekt von höchstens einigen Prozenten hervorrufen kann, eine im Vergleich zu den genannten Effekten sehr geringe Schnittpunktsabweichung[3]), so kann man mit Recht vermuten, dass die Lösungsmitteländerung durch wechselnde Säurekonzentrationen, die zum Teil recht beträchtlich sind, von viel grösserer Wirkung ist[4]).

---

[1]) Vgl. H. v. Halban und J. Eisenbrand, Z. physikal. Chem. **132**, 433. 1928. H. v. Halban, Z. Elektrochem. **34**, 489. 1928. Ferner H. v. Halban, A. Mackert und W. Ott, Z. Elektrochem. **29**, 445. 1923, wo gezeigt wird, dass bei der Trithiokohlensäure das Spektrum des Esters wesentlich von dem der nichtdissoziierten Säure abweicht. [2]) Vgl. hierzu die Ergebnisse von H. Ley und B. Arends, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 234. 1929, bei der Untersuchung der Essigsäure. [3]) Vgl. die in Anm. 1 angeführten Veröffentlichungen. [4]) Wollte man annehmen, dass ein erheblicher Bruchteil des betreffenden Nitrophenols, etwa in saurer wässeriger Lösung, in Form der nichtdissoziierten Ionenmoleküle vorliegt, ergäbe sich die Folgerung, dass diese Ionenmoleküle selbst nicht die Eigenschaften eines starken Elektrolyten haben. Vgl. H. v. Halban, Z. Elektrochem. **29**, 444. 1923.

Es bleibt nunmehr noch die Frage nach dem Zustandekommen der Absorption von undissoziierten Nitrophenolen überhaupt. Da es sich ausschliesslich darum handelt, homöopolare Teilchen zu vergleichen, so erfolgt die Betrachtung praktisch in diesem Abschnitt. Wir verfahren dabei in der bekannten Weise[1]).

Bringt man die Fig. 3 und 4 übereinander zur Deckung, so sieht man, dass für die Mononitrophenole keine Additivität aus den Einzelbanden von Anisol und Nitrobenzol vorhanden ist. Dagegen lässt sich nach der HENRIschen Methode eine Zuordnung der Banden zu ein-

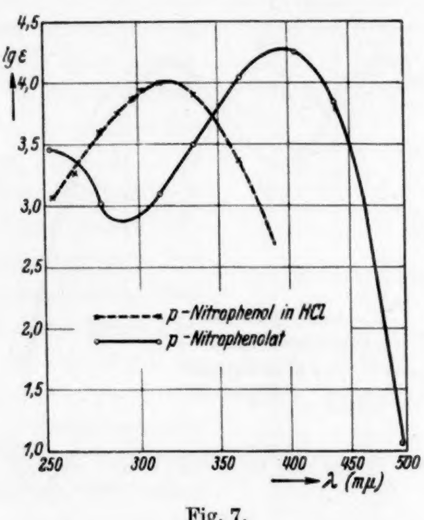


Fig. 7.

zelnen Molekülgruppen vornehmen: Die Bande des Benzols und Hexamethylbenzols bei 270 mμ kehrt offenbar, stark erhöht, aber sonst kaum verändert, im Anisol wieder und noch weiter erhöht und wenig nach Ultraviolett verschoben im Nitrobenzol.

Diese gleiche Bande tritt, wie Fig. 4 zeigt, etwas auseinandergezogen und erhöht gegenüber Anisol im *m*-Nitrophenol auf, weiterhin etwas höher und in ihrer Form noch mehr der Bande im Nitrobenzol ähnlich, im *m*-Dinitrophenol, wahrscheinlich auch im *o*-Dinitrophenol (vgl. auch Fig. 3). Ob sie bei sauren *o*-*p*-Dinitrophenol- und Pikrinsäurelösungen noch auftritt, entzieht sich der Feststellung, da hier eine nahezu völlige Einebnung der Minima erfolgt ist, doch ist es sehr

[1]) V. HENRI, Études de Photochemie.

wahrscheinlich. Denn diese Bande tritt offenbar wieder bei Pikrinsäurelösung in Hexan auf. Wir ordnen deshalb die an dieser Stelle liegende Bande der Nitrophenole dem Benzolring zu.

Die erste, mehr gegen das sichtbare Gebiet liegende Bande lässt sich andererseits in ziemlich eindeutige Beziehung zur Nitrogruppe bringen. Sie ist im Nitrobenzol bereits vorhanden (Maximum 334 mμ); Scheibe vermeidet eine Zuordnung, da er nicht über genügend Material verfügt. Unsere Versuche zeigen, dass diese Bande bei sämtlichen Nitrophenolen im gleichen Spektralbereich wiederkehrt (jeden-

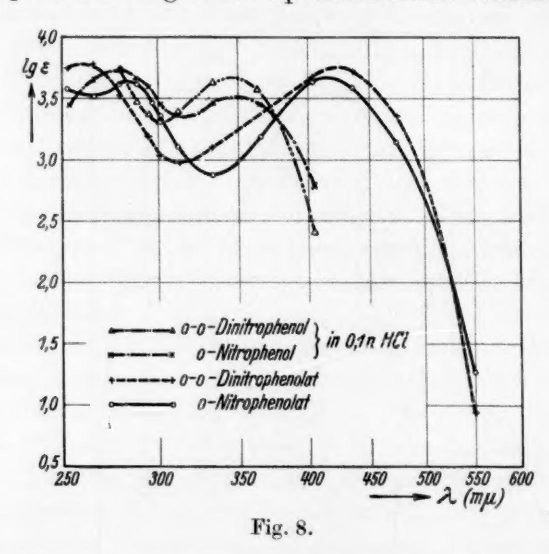


Fig. 8.

falls verdeckt bei Pikrinsäure und 1, 2, 4-Dinitrophenol). Diese Bande ist infolgedessen zweifellos der Nitrogruppe dieser aromatischen Verbindungen zuzuordnen. Dies kann um so eher geschehen, als, wie schon früher erwähnt, auch das Nitrition in dieser Gegend ein Absorptionsmaximum besitzt[1]) (vgl. I. Mitteilung, Fig. 3). Die beiden besprochenen Banden, deren eine also dem Benzolkern, deren andere der Nitrogruppe zukommt, liegen frei nebeneinander im:

o-Nitrophenol
o-*o*-Nitrophenol
m-Nitrophenol
m-*m*-Nitrophenol
} in *HCl*

[1]) H. v. Halban und J. Eisenbrand, Z. physikal. Ch. **132**, 2101. 1927.

Sie sind offenbar fast verschmolzen in *o*-*p*-Nitrophenol und in Pikrinsäure in Säuren und völlig, und zwar in ganz symmetrischer Weise, in *p*-Nitrophenol in HCl[1]).

Es soll noch darauf hingewiesen werden, dass das Absorptionsspektrum von Pikrinsäure in Hexan und das von *m*-*m*-Dinitrophenol in verdünnter Salzsäure einander in der Nähe ihrer Maxima sehr ähnlich sind (vgl. Fig. 4, tertiäre Unterschiede).

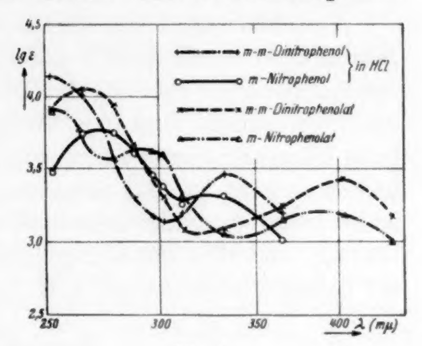


Fig. 9.

Zum Schluss sei noch die Lichtabsorption der Nitrophenolate im Vergleich zu der der Nitrophenole in sauren Lösungen betrachtet (vgl. Fig. 7 bis 10).

Wie man sieht, erfolgen stets bei der Salzbildung grosse Absorptionsverschiebungen nach dem Sichtbaren. Die Salzbildung lässt sich bei solchen komplizierten Verbindungen jedenfalls nicht auf die einfache Formel: Übergang von Endabsorption in Bandenabsorption bringen. Die Bande, die im Salz vorhanden ist, ist schon meistens, wenn auch manchmal schwach, so doch in anderen Fällen wieder sehr ausgeprägt, in der sauren Lösung vorhanden. Die Absorptionsänderung entsteht (vgl. Fig. 4 und 7 bis 10) zweifellos in erster Linie durch Beeinflussung der Nitrogruppe. Die Tatsache, dass die abgeleitete Regelmässigkeit sowohl für die undissoziierten Nitrophenole als auch für die Anionen der Nitrophenole gilt, sowie die, dass die Salzbildung anscheinend im wesentlichen nur Bandenverschiebungen, je-

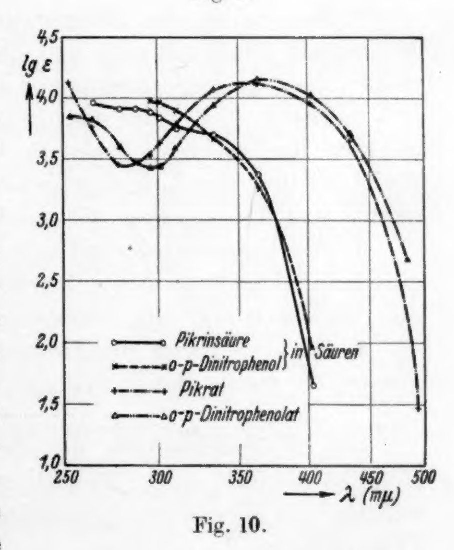


Fig. 10.

[1]) Dies dürfte wohl bedeuten, dass die Koppelung der Resonatoren des Phenylrestes und der Nitrogruppe hier besonders fest ist, und weiterhin, dass die *p*-Konfiguration auch bei den homöopolaren Verbindungen am stabilsten ist.

doch keine Bandenzerstörung mit sich bringt, legt den Gedanken nahe, dass die Salzbildung hier keine allzu tiefgreifenden Änderungen in der Struktur verursacht. (Siehe auch S. 102, Anm. 1.)

Die Frequenzendifferenz der Maxima von Nitrophenolat und Nitrophenol in Säure beträgt meist etwa 60 bis 100 Einheiten.

Verschiebungen von ähnlicher Grösse kann die Einführung einer Nitrogruppe in alkalischer Lösung hervorrufen, oder der Wechsel in der gegenseitigen Stellung der Nitrogruppen, z. B. der Übergang vom *o-o*-Nitrophenolat zum *o-p*-Nitrophenolat: Die Frequenzenänderung beim Übergang vom *o-p*-Nitrophenolat zum *o-o*-Nitrophenolat in alkalischer Lösung ist also etwa von gleicher Grössenordnung, wie diejenige beim Übergang vom *o-o*-Nitrophenolat aus saurer in alkalische Lösung, und dies gilt sinngemäss auch für andere Stellungsisomere bei diesen Verbindungen, z. B. bei *o*- und *p*-Nitrophenolat.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Absorptionsspektren saurer Lösungen der Mono- und Dinitrophenole und der Pikrinsäure mittels der photoelektrischen Zweizellenanordnung aufgenommen.

2. Der in Teil I für alkalische Lösungen der Nitrophenole abgeleitete Kreisprozess, sowie die daraus sich ergebende Regel für die Änderung der Lichtabsorption bei der Einführung und Wegnahme von Nitrogruppen gilt auch in saurer Lösung.

3. Die Unterschiede zwischen der Lichtabsorption von Nitroanisolen und undissoziierten Nitrophenolen sind erheblich und lassen die „Gleichsetzung" der Absorptionen nicht möglich erscheinen.

4. Die erste Bande der Nitrophenole ist in erster Linie der Nitrogruppe, die zweite Bande in erster Linie dem Benzolrest zuzuordnen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., danken wir für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser und der vorhergehenden Untersuchung.

Über die Lichtabsorption der Nitrophenole. III.

Die Lichtabsorption der Nitrophenole in konzentrierten Salzlösungen und Laugen[1]).

Von

J. Eisenbrand und H. v. Halban.

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 11. 29.)

Die Absorptionsbanden der Nitrophenolate erleiden in konzentrierten Laugen und in Salzlösungen zum Teil erhebliche Veränderungen gegenüber verdünnten Lösungen. In Salzlösungen werden die Banden nur verschoben, die für verdünnte Lösungen abgeleitete Regelmässigkeit (siehe I und II) bleibt bestehen. In konzentrierten Laugen treten Veränderungen der Banden auf, die die genannte Regelmässigkeit durchbrechen und sich in Beziehung zur Säurestärke der Nitrophenole bringen lassen. Sie zeigen eine Verwandtschaft mit Farberscheinungen bei den Molekülverbindungen der Nitrophenole.

Nachdem nun zunächst die Spektra der Nitrophenole in verdünnten Lösungen (und von Pikrinsäure in konzentrierter Schwefelsäure) und ihre gegenseitigen Beziehungen klargestellt waren, erschien es angebracht, das Verhalten der genannten Verbindungen bei Steigerung der Elektrolytkonzentration zu untersuchen[2]).

Diese Untersuchung erschien um so wünschenswerter, als inzwischen von SCHAUM und HOCK[3]) in einer kurzen Mitteilung die starke Braunfärbung von Pikrinsäure unter dem Einfluss konzentrierter Laugen mitgeteilt und mit den von v. HALBAN und EBERT an Pikraten gefundenen Salzeffekten in Zusammenhang gebracht worden war. Ein erster Vergleich der Wirkung von 4 norm. *NaOH* und verschiedenen Natriumchloridlösungen bei 436 mμ liess erkennen, dass Laugen- und Salzeffekte bei Pikrinsäure etwas grundsätzlich verschiedenes sind; so zeigt z. B. Fig. 1 die ganz verschiedenen Spektralverschiebungen[4]). Die Beobachtung schien zunächst auch im Widerspruch mit der der genannten Autoren zu stehen, da sie offenbar eine Aufhellung und keine Verdunkelung darstellte. Dies wurde zur Veranlassung, auch längerwellige Spektralgebiete in die Untersuchungen

---

[1]) I. Mitteilung siehe Z. physikal. Ch. (A) **146**, 30. 1930. II. Mitteilung siehe Z. physikal. Ch. (A) **146**, 101. 1930 [2]) Vgl. H. v. HALBAN und L. EBERT, Z. physikal. Ch. **112**, 321. 1924. H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. physikal. Ch. **132**, 401, 422. 1928. [3]) K. SCHAUM und L. HOCK, Z. wiss. Photogr. **23**, 120. 1925. [4]) Die Verschiebungen sind übrigens bei 436 mμ klein (tertiär).

einzubeziehen. Hier konnte nun tatsächlich die von SCHAUM und HOCK beschriebene Verdunkelung gefunden werden[1]). Wir untersuchten nun noch konzentriertere Laugen als die genannten Autoren, und kamen dabei zu dem Ergebnis, dass, wie Fig. 2 zeigt, der durch verdünntere Laugen hervorgerufene Effekt wieder zurückgeht, was sich für das Auge dadurch kundgibt, dass die oben erwähnte Braunfärbung wieder verschwindet. Dieses Verschwinden der Farbe bei Zunahme der Laugenkonzentration ist nun an sich nichts besonderes. Es ist bei einer Reihe anderer Stoffe, die zur Klasse der Indicatoren gehören, festgestellt, z. B. bei Phenolphthaleinen[2]) und ganz besonders bei dem der Pikrinsäure so nahe verwandten Trinitrobenzol[3]).

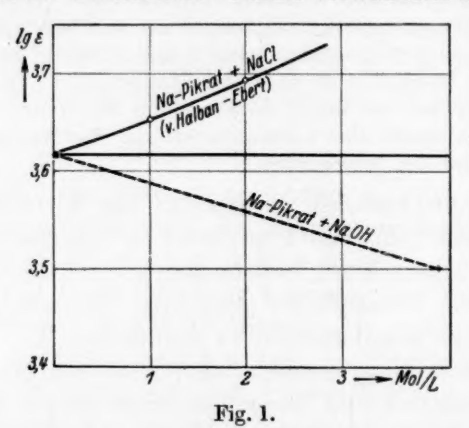


Fig. 1.

Pikrinsäure verhält sich damit aber völlig anders als die früher untersuchte Salpetersäure, bei der Salz und Lauge zwar einen der Richtung nach manchmal verschiedenen, nicht aber einen grössenordnungsmässig verschiedenen Effekt haben. Wir werden auf diese Tatsachen gleich näher eingehen; fürs erste zeigten sie, dass bei Nitrophenolaten dem Vergleich der Laugen- und Salzwirkung besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden sich verlohnte.

[1]) In der Reihe die v. HALBAN und EBERT für 436 mμ für die Veränderung des Extinktionskoeffizienten von Pikrat durch Salzzusätze gefunden haben, würde die Natronlauge am Anfang (vor *LiCl*) stehen. Dagegen würde sie bei 496 mμ am andern Ende stehen, da sie hier wie die Salze den Extinktionskoeffizienten erhöht und dabei stärker als alle diese Salze wirkt. Im übrigen ist die Umkehrung von solchen Einflüssen verschiedener Stoffe in verschiedenen Spektralgebieten anscheinend häufiger der Fall (siehe Fig. 5 und 6 und Anm. 1, S. 118). [2]) E. SALM, Z. physikal. Chem. **57**, 471. 1907. E. VOGT, Z. physikal. Chem. **132**, 101. 1928. [3]) E. SALM, Z. physikal. Chem. **57**, 471. 1907.

Da wir in zum Teil sehr hohen Laugenkonzentrationen arbeiteten, hielten wir es nicht für überflüssig, zunächst einmal zu prüfen, ob die einzelnen Nitrophenole in diesen starken Laugen genügend haltbar sind, oder ob sie Zersetzungserscheinungen zeigen. Diese Prüfung nahmen wir so vor, dass wir erstens die Reversibilität der Spektraländerungen untersuchten, indem wir die mit konzentrierter Lauge hergestellten Lösungen auf $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ verdünnten und untersuchten, ob wir wieder das normale Spektrum des betreffenden Nitrophenolats in verdünnter Lösung zurückerhielten. So prüften wir hauptsächlich

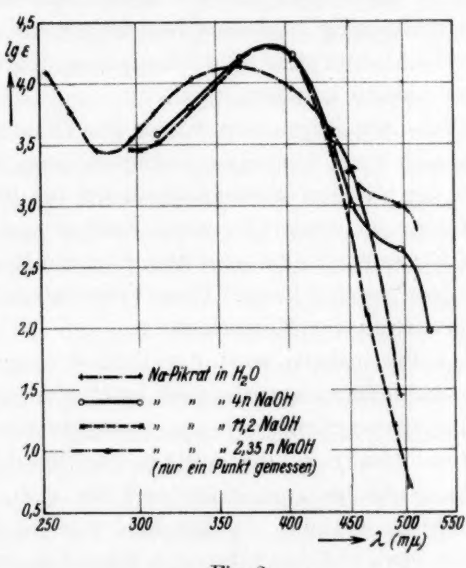


Fig. 2.

Pikrinsäure. Es zeigte sich dabei, dass Pikrinsäure sich unter dem Einfluss konzentrierter Laugen allmählich zersetzt oder in irgendeiner anderen Weise chemisch verändert, dass aber diese Veränderung vergleichsweise so langsam vor sich geht, dass der Prozess innerhalb einiger Stunden praktisch reversibel bleibt[1]).

Die Reversibilität der Lichtabsorptionsänderungen anderer Verbindungen haben wir nicht geprüft; vielleicht dürfte es doch noch für die Dinitrophenole nötig erscheinen und wir beabsichtigen, dies nachzuholen.

---

[1]) Vgl. hierzu auch A. GILLET und F. GIOT, C. r. **176**, 1558. 1923.

Dagegen prüften wir die Haltbarkeit der Nitrophenole in Laugen noch auf folgendem Wege: Wir beobachteten, ob die Lichtabsorption der betreffenden Nitrophenolate sich im Laufe der Zeit in konzentrierten Laugen änderte. Wie schon erwähnt, geht bei der Pikrinsäure die Veränderung sehr langsam vor sich. Diese Veränderung kann aber ausserordentlich beschleunigt werden, wenn man die betreffende Pikratlösung mit der Quarzlampe in etwa 20 bis 30 cm Entfernung ohne Filter bestrahlt[1]). Die Zersetzung lässt sich sehr gut bei 546 mμ mit Hilfe des Spektralphotometers verfolgen. Es wurde so gefunden, dass Pikrinsäure in einer etwa 6 bis 8 norm. Natronlauge sich in 1 Stunde nahezu vollständig verändert hat, indem die zunächst stark sich verändernde Lichtabsorption (die Absorption steigt auf das mehr als 10fache) dann nahezu konstant wird.

In gleicher Weise wie Pikrinsäure wurde das Trinitrobenzol untersucht. Es zeigte sich auch hier, dass zunächst ohne Bestrahlung in Laugen von etwa der gleichen Konzentration wie bei Pikrinsäure eine Veränderung erfolgt, die immerhin schon rascher vor sich geht als dort, wenn zwar für kurze Zeiträume auch hier die Reversibilität als gegeben angenommen werden kann. Diese Verhältnisse bedeuten eine wesentliche Erschwerung der Messarbeit.

Ganz wie bei Pikrinsäure wird die Veränderung des Trinitrobenzols durch Bestrahlung ausserordentlich beschleunigt[1]). Wir haben in den Bestrahlungsversuchen, die alle mehr orientierenden Charakter tragen, diese Reaktion, die zeitlich vor der der Pikrinsäure untersucht wurde, nicht bis zum Ende verfolgt, d. h. nicht bis zur Konstanz der Lichtabsorption. In der Zeit von 50 Minuten stieg die Lichtabsorption etwa auf das 20fache, während sie bei der Dunkelreaktion in der gleichen Zeit sich nur um etwa 40% verändert.

Die dritte Verbindung, die unter solchen Bedingungen starke Veränderungen zeigt, ist das Metadinitrophenol. Die Lösung in 11 norm. Natronlauge ist zwar zunächst wie die in verdünnter Natronlauge gelb, wird dann aber innerhalb weniger Minuten rosa. Also schon ohne Bestrahlung geht hier ausserordentlich rasch eine Veränderung vor sich. Da die Zersetzung in 11 norm. Lauge zu rasch ging, um sie bequem verfolgen zu können, untersuchten wir den Vorgang in 9·6 norm. Lauge bei 18° C. Es ergab sich, dass in den ersten 30 Sekunden praktisch nichts geschieht (546 mμ), dass dagegen nach

[1]) Ob es sich tatsächlich im Licht und im Dunkeln um den gleichen Vorgang handelt, müsste noch nachgeprüft werden.

6 Minuten bereits eine Erhöhung der Extinktion um 50% erfolgt ist, und dass diese Veränderung nach etwa 20 Minuten schon nahezu beendet ist, so dass man dann längere Zeit einen konstanten Wert bekommt. Später gehen anscheinend weitere Änderungen vor sich. Dieses Verhalten des *m*-Dinitrophenols macht die Untersuchung des wirklichen Laugeneffekts ausserordentlich schwierig; es bleibt nichts anderes übrig, als für jede einzelne Linie eine frische Lösung herzustellen und diese innerhalb 30 Sekunden fertig zu messen. Wir verfuhren so, dass bei jeder Wellenlänge zwei Lösungen gemacht wurden, und machten, wenn die Messungen bei diesen beiden Lösungen nicht übereinstimmten, eine weitere Lösung usw., bis es gelang, genügend rasch zu messen.

Diese Zersetzungen sollen später weiter verfolgt werden, zumal da sich gezeigt hat, dass z. B. bei dem letztgenannten Nitrophenol bei anderen Wellenlängen, wie z. B. bei 436 mμ, die Lichtabsorption nahezu konstant bleibt[1]). Die Konstanz der Lichtabsorption bei einer Wellenlänge beweist somit auch hier, wie in vielen anderen Fällen, nichts.

Wir behandeln nun noch kurz die Stabilitätsverhältnisse der übrigen Nitrophenole. Wir fanden für *o*-*p*-Dinitrophenol, für *o*-*o*-Dinitrophenol und für die drei Mononitrophenole keine merkliche Farbänderung mit der Zeit in konzentrierten Laugen, weder im Dunkeln noch bei Bestrahlung. Wir können also annehmen, dass diese Verbindungen grössere Veränderungen in den zu den Messungen der Lichtabsorption nötigen Zeiten nicht erfahren.

Wir kommen nun auf die Untersuchung der Veränderungen zurück, welche die Spektra der erwähnten Verbindungen in konzentrierten Lösungen von Laugen und Salzen erfahren.

Zunächst erschien es nötig, an einem möglichst einfachen Fall eine Reihe von Salzen sowie die Laugen in ihrer Wirkung zu untersuchen. Wir benutzten hierzu das *p*-Nitrophenol. Dabei ergab sich, wie die Fig. 3 zeigt, folgendes: Die Wirkung von Lithiumchlorid auf das erste Maximum ist erstaunlich gering, im Vergleich zur Wirkung des gleichen Salzes beim ersten Maximum der Nitrate[2]). Auch die Wirkung von 8·8 norm. Calciumchlorid ist, obgleich etwas stärker, doch nicht von der Grösse, wie bei Nitraten. Die Wirkung von

[1]) Es dürfte sich vielleicht lohnen, die Parallele: Lichtempfindlichkeit in stark alkalischer Lösung — Konstitution bei diesen drei nahe verwandten und leicht ineinander überführbaren Nitroverbindungen eingehender zu untersuchen.
[2]) Vgl. H. v. Halban und J. Eisenbrand, Z. physikal. Chem. **132**, 401. 1928.

Natriumsalzen dagegen ist im Vergleich zu der bei Nitraten gross. Die Wirkungen so verschiedener Salze, wie der erwähnten, unterscheiden sich im Gegensatz zu den Nitraten hier nicht wesentlich. Der Schnittpunkt liegt bei allen bei etwa 350 mμ. Dies betrifft das erste längerwellige Maximum; im Minimum und beim zweiten Maximum liegen andere Verhältnisse vor, und anscheinend zeigt sich hier für jedes Salz eine ausgesprochen individuelle Wirkung.

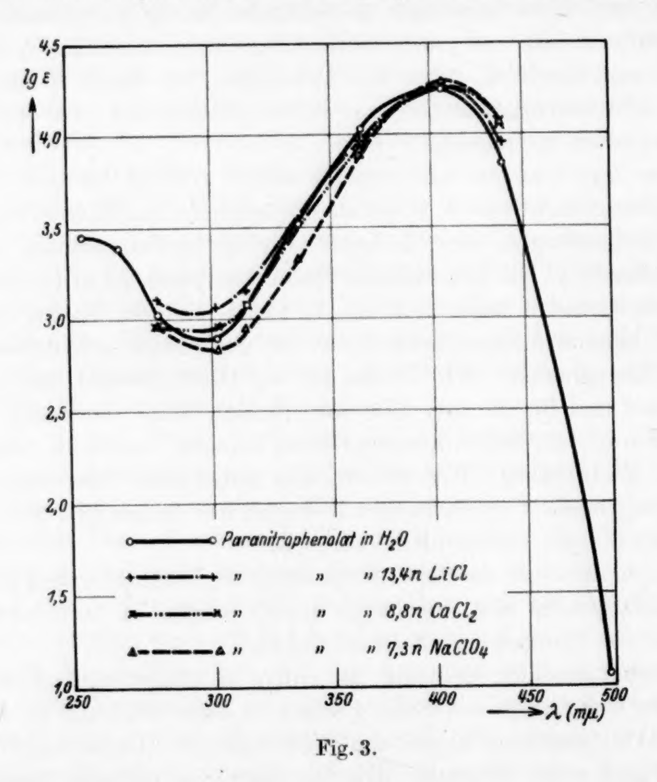


Fig. 3.

Wir betrachten jetzt jedoch zunächst die Verhältnisse der Lichtabsorptionsänderungen bei der ersten Bande, die auch aus praktischen Gründen (Indicatoren) Interesse beanspruchen.

Da sich schon vorher ergeben hatte, dass, anders als bei den Nitraten, hier den Natriumsalzen besonders grosse Wirkungen zukommen, verglichen wir noch, wie es v. Halban und Ebert bei den Pikraten taten, auch beim p-Nitrophenol die Wirkung verschiedener Natriumsalze bei 436 mμ. Es ergab sich so, dass (vgl. Fig. 4) die

Natriumsalze in zunehmender Weise das Spektrum nach Rot verschieben, bzw. den Extinktionskoeffizienten bei der genannten Wellenlänge erhöhen in folgender Reihenfolge: *NaCl*, $NaClO_4$, *NaJ*. Etwa gleich dem *NaJ* wirkt Natronlauge. Dieses Ergebnis war insofern bemerkenswert, als es zunächst für ein Mononitrophenol und für eine Wellenlänge die Identität von Laugen- und Salzwirkung bewies. Wir untersuchten nun, um dieses Resultat für das ganze Spektrum sicherzustellen, vergleichend die Wirkung von Lauge und Salz bei der ersten Bande des genannten Nitrophenols. Da das Perchlorat nur wenig schwächer als das Jodid wirkt, so benutzten wir im folgenden, wie auch bei allen anderen Nitrophenolen,

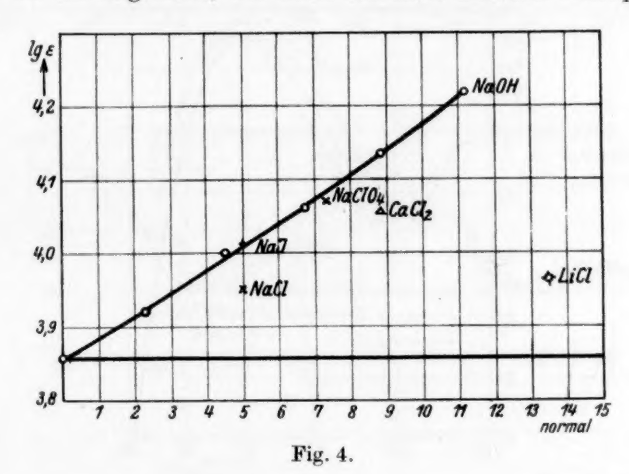


Fig. 4.

für den Vergleich Lauge-Salzwirkung stets das Perchlorat[1]). Es zeigte sich nun tatsächlich, dass im ganzen Spektrum kein prinzipieller Unterschied zwischen der Wirkung von Natriumperchlorat und Natronlauge besteht (Fig. 5). So scheinen für beide Spektralverschiebungen identische Schnittpunkte bei etwa 400 mμ zu bestehen.

Fürs erste war damit klar, dass das *p*-Nitrophenol sich in diesem Punkte vollkommen von der Pikrinsäure unterscheidet. Es war nun sehr naheliegend, die Lücke zwischen Pikrin-

[1]) Die Verwendung von $NaClO_4$ hat auch noch gegenüber der von *NaJ* den Vorteil, dass man höhere absolute Konzentrationen verwenden kann, so dass man trotz der etwas geringeren Wirksamkeit gegenüber dem Jodid zu grösseren Spektraleffekten gelangen kann.

säure und p-Nitrophenol durch eine systematische Untersuchung der in Betracht kommenden übrigen Nitrophenole zu schliessen. Wir verglichen infolgedessen die übrigen Nitrophenole in etwa 7 norm. $NaClO_4$ und in 11 norm. $NaOH$. Die Ergebnisse zeigen die Fig. 5 und 6 bis 8. Sie lassen sich etwa folgendermassen zusammenfassen:

1. Die Wirkung der 11 norm. $NaOH$ ist der Salzwirkung grundsätzlich gleich bei den Mononitrophenolaten[1]) und bei dem m-m-Dinitrophenolat (1, 3, 5).

2. Von der Salzwirkung grundsätzlich verschieden bei o-p-(1, 2, 4-) und o-o-(1, 2, 6-)Dinitrophenolat und bei Pikrat.

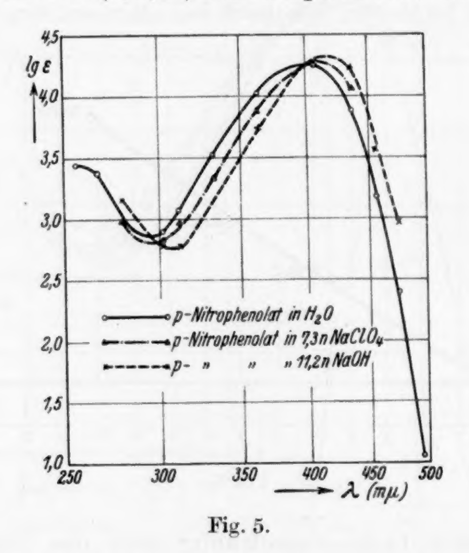


Fig. 5.

3. Zwischen den letztgenannten Dinitrophenolaten und dem Pikrat besteht wieder ein grundsätzlicher Unterschied insofern, als die Lauge bei den Dinitrophenolen, die doch in verdünnten Alkalien so verschieden sind (vgl. Abschnitt 1), ganz ähnliche Spektra erzeugt[2]) und auch insofern, als verdünntere Laugen noch salzeffektähnliche Wirkungen haben, wie Fig. 9 zeigt, was bei Pikrinsäure nicht mehr der Fall ist. Bei Pikrinsäure entsteht ausserdem in konzentrierter

---

[1]) Fig. 6b zeigt, dass nur im ersten Maximum die Natronlauge stärker als $NaClO_4$ wirkt, während im zweiten die Verhältnisse umgekehrt liegen. [2]) In so konzentrierten Laugen würde also anscheinend bei elektrochemisch gleichwertigen Nitrophenolen die Stellung der Nitrogruppen zur OH-Gruppe keine grosse Rolle mehr spielen.

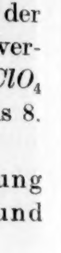


Fig. 6.

Fig. 7.

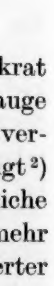


Fig. 8.

Natronlauge ein merkwürdigerweise dem *p*-Nitrophenol ähnliches, dagegen von dem der Dinitrophenole vollständig verschiedenes Spektrum (vgl. Fig. 8 und 10).

Es liegt nahe, die Kreisprozessbetrachtung[1]) auch auf Lösungen der Nitrophenole in konzentrierten Laugen anzuwenden.

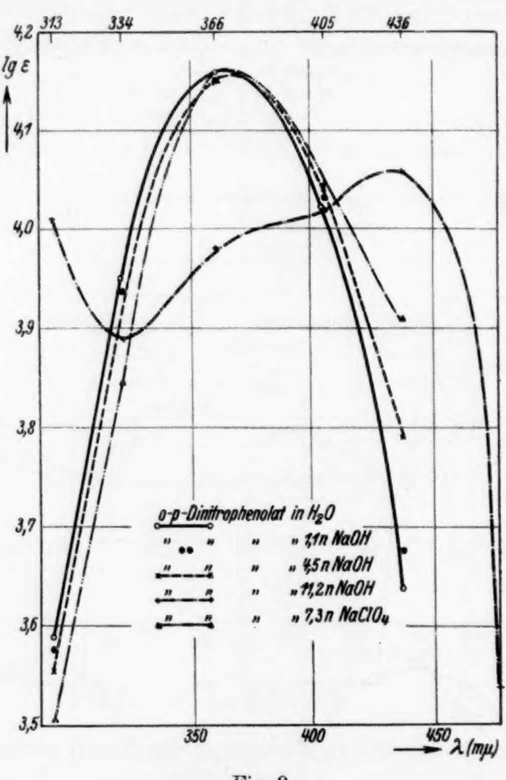


Fig. 9.

Zunächst könnte man aus der Verschiedenheit von Salzeffekt und Laugenwirkung bei zwei Dinitrophenolen und bei Pikrinsäure den Schluss ziehen, dass bei diesen Nitrophenolen eine zweite Säurestufe auftreten kann[2]).

Da es bekannt ist, dass ein enger Zusammenhang zwischen den verschiedenen Dissoziationskonstanten einer mehrbasischen Säure be-

[1]) Vgl. Mitteilung I und II. [2]) Eine Erklärung dieser zweiten Säurestufe durch Struktur-(Umlagerungs-)formeln wird hier aus später ersichtlichen Gründen vermieden.

steht[1]), so dass, je nach der räumlichen Entfernung der beiden dissoziierenden Gruppen im Molekül, eine mehr oder weniger starke Hinderung bei der zweiten Stufe erfolgt, so kann man einige orientierende Betrachtungen über hier zu erwartende Zusammenhänge anstellen.

Trinitrobenzol soll in wässeriger Lösung nach SALM[2]) bei einer H-Ionenkonzentration von etwa $3 \cdot 10^{-14}$ umschlagen.

Die Bestimmung einer genauen Dissoziationskonstante ist indessen bei diesem Stoff kaum mehr möglich, da höhere Laugenkonzentrationen bereits eine Entfärbung hervorrufen.

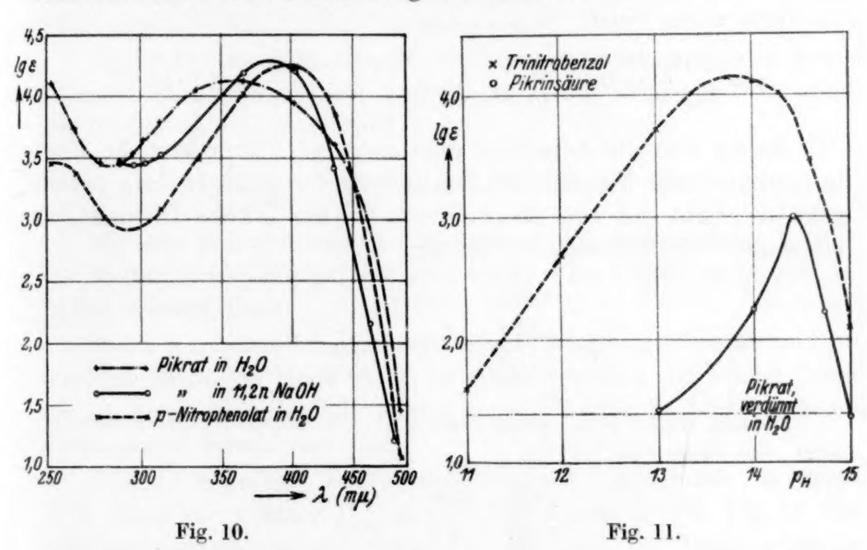


Fig. 10. Fig. 11.

In Fig. 11 sind die Umschlagskurven von Trinitrobenzol und Pikrinsäure bei wechselnder p_H aufgetragen[3]), und zwar sind die log ε-Werte für 496 mμ eingezeichnet.

Für Trinitrobenzol ist bei 496 mμ:

$(NaOH)$	ε	$(NaOH)$	ε
0·0104	467	1·04	12880
0·104	5350	1·58	10400
0·420	13300		

---

[1]) W. OSTWALD, Z. physikal. Chem. **9**, 553. 1892; R. WEGSCHEIDER, Monatsh. Ch. **16**, 153. 1895; N. BJERRUM, Erg. d. exakt. Naturw. **5**, 125. 1926; L. EBERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 175. 1925. [2]) E. SALM, loc. cit. [3]) Die p_H-Werte in den konzentrierten Laugen wurden aus $\log \frac{1 \cdot 10^{-14}}{(OH')}$ gewonnen mit Hilfe der Annahme, dass $NaOH$ stets völlig dissoziiert ist. Ist letzteres nicht der Fall, so verschieben sich die Kurven auf der Seite grosser p_H um einen geringen Betrag.

Wir betrachten den in 0·42 norm. *NaOH* erhaltenen höchsten Wert von ε als den dem Ion entsprechenden. Ist tatsächlich $\varepsilon_{\mathrm{Ion}}$ noch grösser als 13300, so ist α zu gross gegenüber dem richtigen und man erhält einen Höchstwert für die Dissoziationskonstante. Wenn man zunächst von der Abnahme von ε in konzentrierten Laugen (die später betrachtet wird) absieht, ergibt sich für 0·0104 *NaOH*

$$\alpha = \frac{467}{13300} = 0{\cdot}035 \qquad K_c{}^{1)} = \frac{0{\cdot}035 \cdot 1{\cdot}10^{-12}}{0{\cdot}965} = 3{\cdot}6 \cdot 10^{-14},$$

für 0·104 norm. *NaOH*

$$\alpha = \frac{5350}{13300} = 0{\cdot}40 \qquad K_c = \frac{0{\cdot}40 \cdot 1{\cdot}10^{-13}}{0{\cdot}60} = 6{\cdot}7 \cdot 10^{-14}.$$

Macht man die Annahme, dass auch bei Pikrinsäure die Farbe in konzentrierter Natronlauge der Bildung des analogen Ions parallel geht, so ergibt sich eine obere Grenze für die „zweite Dissoziationskonstante“ der Pikrinsäure. Es ist:

$(NaOH)$	ε
$1{\cdot}10^{-3}$	28·3
1·17	269
2·35	1003

Daraus ergibt sich, wenn man ε in 2·35 norm. *NaOH* gleich $\varepsilon_{\mathrm{Ion}_{\mathrm{II}}}$ setzt, für $(NaOH) = 1{\cdot}17$ [2]):

$$\alpha' = \frac{269 - 28{\cdot}3}{1003 - 28{\cdot}3} = \frac{241}{975} \sim 0{\cdot}25,$$

---

[1]) Es ist denkbar, dass, ähnlich wie bei Phenolphthalein (L. Rosenstein, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 539. 1908. N. Bjerrum, Die Theorie der alkalischen Titrationen, S. 21. Enke, Stuttgart 1914) nicht eine solche Konstante, sondern mehrere vorhanden sind. Dafür sprechen Messungen von A. Koroczýnski (Anz. Ak. Wiss. Krakau **1908**, 633; **1909**, 610), der fand, dass 2 Moleküle NH_3 von Trinitrobenzol gebunden werden. Es könnte sich so auch ein scheinbarer Widerspruch zwischen den Wirkungen von NH_3 und *NaOH* aufklären. Denn $\frac{\alpha \cdot [H^{\cdot}]}{1-\alpha}$ ist dann nicht mehr gleich K, sondern $\frac{\alpha \cdot [H^{\cdot}]}{1-\alpha} = \frac{K_1 \cdot K_2}{(K_1 + [H^{\cdot}])}$. Näher wird dies an anderer Stelle behandelt werden. Wir sind uns im folgenden bewusst, dass die „zweite Dissoziationskonstante“ des Trinitrobenzols und auch der Pikrinsäure gegebenenfalls sich in mehrere Konstanten auflösen lässt, was aber hier ohne Bedeutung ist.

[2]) Wenn man voraussetzt, dass in diesen Konzentrationen (1 bis 2 norm.) *NaOH* noch praktisch völlig dissoziiert ist, vgl. H. v. Halban, Z. Elektrochem. **34**, 489. 1928.

für die zweite Dissoziationskonstante der Pikrinsäure K_2:

$$K_2' = \frac{0{\cdot}25}{0{\cdot}75}\,\frac{1{\cdot}10^{-14}}{1{\cdot}17} \sim 3{\cdot}10^{-15}.$$

Setzt man die Ionenfarbe der zweiten Dissoziationsstufe der Pikrinsäure dagegen gleich der des Trinitrobenzolions, so erhält man:

$$\alpha'' = \frac{241}{13300} \sim 0{\cdot}018 \quad \text{und} \quad K_2'' = \frac{0{\cdot}018}{0{\cdot}98} \cdot \frac{1{\cdot}10^{-14}}{1{\cdot}17} = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-16}.$$

Jedenfalls stellt $3{\cdot}0 \cdot 10^{-15}$ wieder einen Höchstwert für die zweite Dissoziationskonstante der Pikrinsäure dar.

Es ist für den Fall, dass K_2 noch konstant ist, was in so hohen Laugenkonzentrationen nur angenähert gelten kann, in 2·35 norm. *NaOH* bei 50% Dissoziation:

$$1 \cdot \frac{1{\cdot}10^{-14}}{2{\cdot}35} = K_2''' = 0{\cdot}426 \cdot 1{\cdot}10^{-14} = 4{\cdot}3 \cdot 10^{-15}.$$

Es zeigt sich also, dass bei Dissoziationskonstanten unter $1 \cdot 10^{-14}$ der Extinktionskoeffizient des zweiwertigen Ions nicht mehr rein erhalten werden kann.

Sieht man zunächst von allen diesen Schwierigkeiten ab und betrachtet allein den Höchstwert, so sieht man, dass die beiden Dissoziationskonstanten der Pikrinsäure um mindestens 14 Zehnerpotenzen voneinander verschieden sind.

Wenn für andere Nitrophenole ähnliche Verhältnisse herrschen, d. h. wenn die zweiten Dissoziationskonstanten den in Fig. 12 mitgeteilten[1]) ersten parallel gehen, so hat man bei Dinitrophenolen bereits zweite Dissoziationskonstanten von etwa $1 \cdot 10^{-18}$ zu erwarten (vgl. Fig. 12).

Für diese würde sich dann in 1 norm. *NaOH* ergeben:

$$\frac{\alpha \cdot 1{\cdot}10^{-14}}{1-\alpha} = 10^{-18}; \quad \alpha \sim 1{\cdot}10^{-4},$$

in 10 norm. *NaOH* $\alpha \sim 1 \cdot 10^{-3}$; es ist also kaum mehr eine

[1]) Bei 1 Substituenten bezeichnet: ○ die Orthoverbindung, + die Paraverbindung; bei 2 Substituenten bezeichnet: ○ die *o*-*o*-Verbindung, + die *o*-*p*-Verbindung; bei 3 Substituenten bezeichnet: ○ die *o*-*o*-*p*-Verbindung (Pikrinsäure); − lg *k* stellt den negativen Logarithmus der Dissoziationskonstante dar. Die praktisch völlige Gleichwertigkeit der *o*- und *p*-Substitution in ihrer Wirkung auf die Dissoziationskonstante, sowie die Gleichwertigkeit des ersten Substituenten mit den folgenden (Gegensatz; optische Erscheinungen) tritt deutlich hervor.

Äusserung der zweiten Dissoziationskonstante zu erwarten. Da die Verhältnisse viel komplizierter liegen, so findet man tatsächlich doch eine spezifische Wirkung höchstkonzentrierter Laugen. Es ist aber zugleich ein Beweis für die viel schwächere Laugenwirkung, dass, wie Fig. 9 zeigt, z. B. bei α-Dinitrophenol bereits in 4 norm. *NaOH*

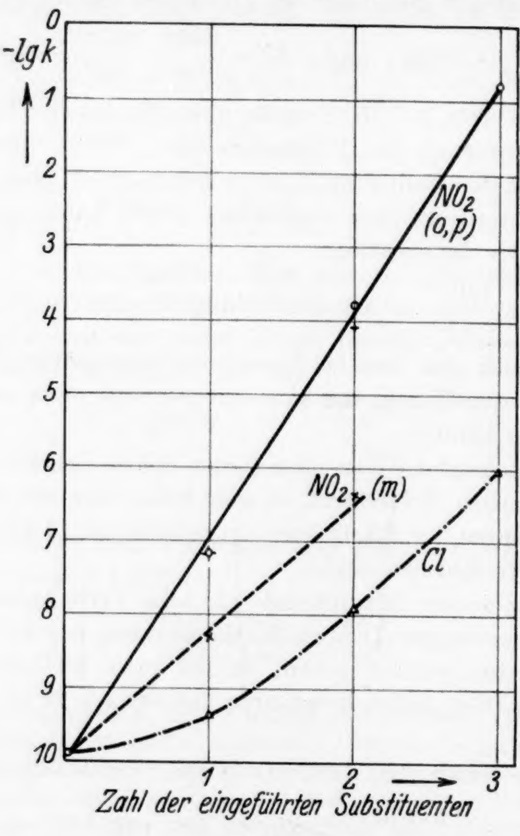


Fig. 12.

Lauge- und Salzwirkung sich nicht mehr wesentlich unterscheiden (gleiche Schnittpunkte).

Es liesse sich unter diesem Gesichtspunkt verstehen, dass beim *m*-*m*-Dinitrophenol die zweite Stufe bereits so schwer dissoziiert, dass sie sich in Wasser in erreichbarer *NaOH*-Konzentration nicht mehr bilden kann, und dass sich das *m*-Dinitrophenol wie die Mononitrophenole verhält, bei denen eine zweite Säurestufe jedenfalls in-

folge Fehlens einer zweiten Nitrogruppe überhaupt nicht gebildet werden kann. Es soll schon hier darauf hingewiesen werden, dass die Annahme solcher „2. Dissoziationskonstanten" ziemlich hypothetisch ist, und dass die später zu besprechende Annahme von Dipolverbindungen vielleicht eine bessere Erklärung gibt. Für die zunächst folgende Betrachtung bleibt es indessen gleichgültig, welche dieser Annahmen man zugrunde legt.

Jedenfalls ergibt sich für die Beurteilung eines analogen Kreisprozesses wie in Wasser folgendes: Während in wässeriger, verdünnt alkalischen Lösung und sauren Lösungen vollkommen einheitliche Verhältnisse herrschen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sämtliche Nitrophenole — das schwächste, wie das stärkste — in gleicher Form vorliegen, ist dies in konzentrierten Laugen völlig anders. Denn hier gelingt es nicht, sämtliche Nitrophenole in vergleichbare Form (zweiwertiges Ion oder Dipolverbindung) zu bringen.

Infolgedessen kommt einem Kreisprozess in konzentrierten Laugen keinerlei allgemeinere Bedeutung zu.

Abgesehen von diesem negativen Ergebnis bleibt noch eine Reihe von Einzelheiten zu erörtern.

Das ganz vereinzelt dastehende Verhalten der Pikrinsäure gegen Laugen passt gut zu ihrer Säurestärke. Dieses Verhalten ist dadurch gekennzeichnet, dass, wie erwähnt, schon geringe Laugenkonzentrationen eine von einem Salzeffekt ganz verschiedene Wirkung hervorrufen, während dies bei den Dinitrophenolen in dieser Laugenkonzentration nicht der Fall ist.

Die Tatsache, dass sich Pikrinsäure in Laugen dem Trinitrobenzol ähnlich verhält, sei noch etwas eingehender behandelt. Schon in etwa 0·1 norm. Lauge treten bei 496 mμ Laugeneffekte von ganz anderer Grössenordnung als Salzeffekte auf. Auch sonst wurde grosse Ähnlichkeit im Verhalten der beiden Verbindungen gegen Laugen und in einigen anderen Punkten, die wir später behandeln werden, gefunden. Wir nehmen hier nur eines voraus:

Trinitrobenzol wird nach Salms und unseren Messungen (siehe später) durch konzentriertere Laugen wieder entfärbt. Wir haben nun das gleiche für Pikrinsäure gefunden, wie sich aus Fig. 10 ergibt. Das Spektrum von Trinitrobenzol in 10 norm. Natronlauge[1]) ist aus Fig. 13

[1]) Die Laugenkonzentration wurde bei diesem früher durchgeführten Versuch nicht 11 norm. genommen. Doch dürfte die Änderung von 10 norm. zu 11 norm. nicht mehr gross sein.

ersichtlich, soweit die Messung bei der oben erwähnten Zersetzlichkeit gelang.

Wenn nun bei Pikrinsäure die gleiche Beanspruchung von Molekülgruppen, wie beim Trinitrobenzol erfolgt, so muss man in erster Näherung die Extinktionskoeffizienten von Trinitrobenzol (Fig. 13) von denen der Pikrinsäure in dieser Lauge voneinander abziehen können. Es ergibt sich so (Fig. 14), dass das Restspektrum im grossen Maximum bei etwa 400 mμ nur sehr geringe Änderungen gegenüber dem Pikrinsäurespektrum in dieser Lauge aufweist, und dass es vor allem dem *p*-Nitrophenolatspektrum ähnlich ist. D. h., man kann aus dem Spektrum von Pikrinsäure in konzentrierter Lauge nicht etwa folgern, dass

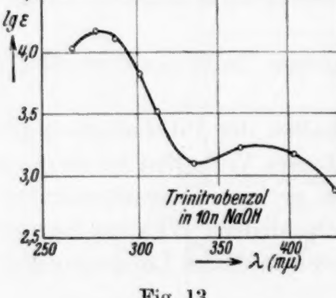


Fig. 13.

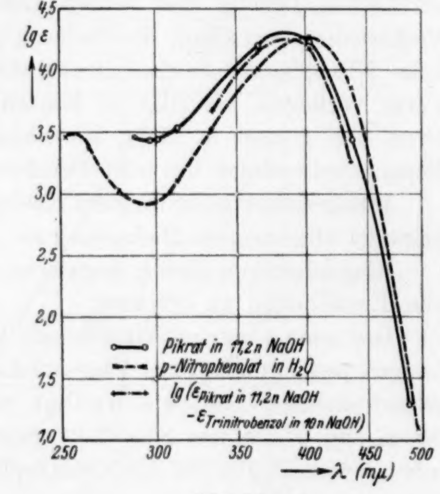


Fig. 14.

die zwei in das *p*-Nitrophenol neu eingeführten Nitrogruppen nun überhaupt keine Rolle mehr spielen, sondern man sieht, dass sie die gleiche Rolle, wie im Trinitrobenzol, spielen können, ohne sich mehr besonders an dieser Stelle des Spektrums zu äussern. Es wäre demnach auch aus diesem Grunde verfehlt, dem Kreisprozess in konzentrierten Laugen eine allgemeinere Bedeutung zuschreiben zu wollen.

Die Pikrinsäure zeigt somit in konzentrierten Laugen, ausser ihrer Ähnlichkeit mit Trinitrobenzol, eine Ähnlichkeit mit *p*-Nitrophenol[1]). Da bei Erzeugung des *p*-Nitrophenolatspektrums die zur

[1]) Dies stellt eine Bevorzugung der *p*-Konfiguration dar. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich beim Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt der Pikrinsäure liegt nahe bei dem des *p*-Nitrophenol, weit von dem des *o*-Nitrophenols.

OH-Gruppe in *p*-Stellung stehende Nitrogruppe nötig ist, so bleiben für die Erzeugung der Spektralwirkungen, bei denen Pikrinsäure dem Trinitrobenzol ähnlich ist, nur die zwei Nitrogruppen in *o*-Stellung zur *OH*-Gruppe übrig, die zueinander in *m*-Stellung stehen, ebenso wie die Nitrogruppen im Trinitrobenzol.

In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf verwiesen, dass die beiden elektrochemisch nahezu gleichwertigen Dinitrophenole (*o*-*o* und *o*-*p*), bei denen durch Laugen noch von den Salzeffekten verschiedene Spektralwirkungen hervorgerufen werden (Fig. 6 und 8), sehr ähnliche Spektra in konzentrierten Laugen besitzen, während sie sich in verdünnter Lösung stark unterscheiden (vgl. I. Mitteilung).

Anscheinend überwiegt in so konzentrierten Laugen auch hier die Wechselwirkung zweier Nitrogruppen noch so stark gegenüber der Wechselwirkung zwischen einer Nitrogruppe und *OH*, dass sich kein *o*- oder *p*-Nitrophenolatspektrum mehr ausbilden kann, während bei Pikrinsäure, wo eine dritte Nitrogruppe vorhanden ist, sowohl das Zusammenwirken zweier Nitrogruppen, als auch das Zusammenwirken der *OH*-Gruppe mit einer Nitrogruppe unabhängig voneinander geschehen kann.

In konzentrierten Laugen sind somit anscheinend tatsächlich zwei Nitrogruppen bei der Valenzbetätigung der Nitrophenole bevorzugt[1]).

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die optischen Veränderungen in konzentrierten Laugen sich bei Pikrinsäure in dem gleichen Spektralgebiet abspielen, in dem sich die charakteristische Absorption der Molekülverbindungen der Pikrinsäure äussert[2]). Auch bei Trinitrobenzol liegen anscheinend ähnliche Verhältnisse vor. Messungen von Goldschmidt und Gräf[3]) an einem ungesättigten Radikal, in dem der Rest der Pikrinsäure vorkommt, zeigen ebenfalls ein Pikrinsäurespektrum, das in dem Gebiet, in dem sich Molekülverbindungen und konzentrierte Laugen äussern, ähnliche Absorption wie Pikrinsäure in Lauge oder Pikrinsäuremolekülverbindungen besitzt[4]).

Diese Tatsache, dass sich scheinbar „homöopolare“ und „heteropolare“ Valenzen bei Pikrinsäure im gleichen Spektralgebiet äussern und in ganz ähnlicher Grössenordnung der Absorption, legt auch hier

---

[1]) Vgl. auch P. Pfeiffer, der für Molekülverbindungen die Bedeutung zweier Nitrogruppen in *m*-Stellung zeigte. [2]) Vgl. H. v. Halban und E. Zimpelmann, Z. physikal. Chem. **117**, 461. 1925. [3]) St. Goldschmidt und F. Gräf, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1858. 1928. [4]) Vgl. auch E. Hertel und J. Mischnat, Lieb. Ann. **451**, 179. 1926.

eine Identifizierung dieser beiden Bindungsarten mit Hilfe einer Dipoltheorie nahe.

Vergleichende Spektraluntersuchungen von Nitrophenolen in Laugen und ihrer Molekülverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln, die wir in Angriff genommen haben, aber zunächst in absehbarer Zeit nicht fortsetzen können, dürften so vielleicht neue Aufschlüsse über das Wesen der Dipole bringen[1]). Es würde sich dann bei Trinitrobenzol, ähnlich wie bei der zweiten Stufe der Pikrinsäure, vielleicht erübrigen, komplizierte strukturelle Umlagerungen zur Erklärung der Wirkung starker Alkalien anzunehmen[2]). Wir werden an späterer Stelle näher auf die Theorie der hier mitgeteilten Erscheinungen eingehen.

---

[1]) Nitroverbindungen besitzen mit die grössten Dipolmomente und elektrooptischen Effekte, die bekannt sind.

[2]) Vgl. J. Meisenheimer, Liebigs Ann. **323**, 219. 1907. Eine solche Auffassung würde es ermöglichen, eine ganze Reihe von Schwierigkeiten zu beseitigen, die sich bei der Deutung der Valenzbetätigung von Nitroverbindungen einstellen. Meisenheimer hat z. B. (loc. cit.) für die Verbindung von Natriummethylat mit Trinitrobenzol die Bruttoformel 1 Natriummethylat + 1 Trinitrobenzol festgestellt.

Die Auswertung dieser Formel durch eine Strukturformel bietet schon Schwierigkeiten, ist aber mit Hilfe einer chinoiden Umlagerung noch möglich.

Diese Verbindung ist nun den hier beschriebenen unter dem Einfluss von Laugen zustande kommenden Verbindungen anscheinend weitgehend vergleichbar. An Stelle von Natriummethylat tritt dann *NaOH*.

Die analogen Erscheinungen bei Pikrinsäure durch entsprechende chinoide Umlagerungen zu erklären, ist aber nach den hier mitgeteilten optischen Befunden nicht möglich. Denn die Betrachtung der Spektra von Pikrinsäure in *NaOH* zeigt deutlich (Fig. 2), dass eine para-chinoide Bindung als erste angenommen werden muss, wenn man überhaupt mit Chinontheorien arbeiten will. Diese Bindung legt dann den Zusammenhang zwischen einer NO_2-Gruppe und der *OH*-Gruppe der Pikrinsäure fest; für die im Sichtbaren durch Laugen hervorgerufenen Farbänderungen kann dann keine zweite chinoide Umlagerung des schon chinoiden Benzolkerns mehr vorgenommen werden.

Folgende Auffassung würde diese Schwierigkeiten beseitigen:

NaOH- bzw. *Na*-Methylat sind in wässeriger bzw. alkoholischer Lösung teilweise undissoziiert, und zwar dürfte die Grössenordnung des nichtdissoziierten Bruchteils in 1 norm. wässeriger *NaOH* etwa 0·05 betragen, wenn man für diesen starken Elektrolyt ähnliche Verhältnisse wie bei Salpetersäure annimmt, deren Dissoziation in letzter Zeit genauer untersucht wurde (vgl. H. v. Halban und J. Eisenbrand, loc. cit.).

Würde man dann annehmen, dass in der wässerigen Lösung undissoziiertes *NaOH* als Dipol mit dem Pikratrest reagiert, so hätte man eine weitgehende Analogie zur Bildung von Molekülverbindungen der Pikrinsäure.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Absorptionsspektren von Mono- und Dinitrophenolen und der Pikrinsäure in Salzlösungen und Laugen hoher Konzentration aufgenommen.

2. Es konnte hier (vgl. I. und II. Mitteilung) keine einfache Beziehung zwischen dem spektralen Einfluss neu hinzutretender zweiter und dritter Nitrogruppen und deren Stellung gefunden werden, im Gegensatz zu den Ergebnissen in verdünnten (schwach alkalischen und saueren) wässerigen Lösungen.

Es sind allerdings in wässerigen Lösungen bis jetzt nur wenig solche Molekülverbindungen untersucht. Aber es ist bereits sicher, dass bei ihrer Bildung die saure *OH*-Gruppe der Pikrinsäure nicht beansprucht wird (vgl. H. v. HALBAN und L. EBERT, Z. physikal. Chem. **112**, 393. 1924 und P. PFEIFFER, l. c.), so dass nur eine dipolartige Bindung in Frage kommt.

Die Dissoziationskonstante der Molekülverbindungen β-Naphthol-Pikrinsäure in Wasser berechnen H. v. HALBAN und L. EBERT zu 0·0355, etwa von gleicher Grössenordnung ist die der Verbindung Naphthalin-Pikrinsäure.

Berechnet man die Dissoziationskonstante für die Verbindung von undissoziierter $NaOH$ und Pikrinsäure, so ergibt sich in 1 norm. $NaOH$: $(NaOH) = 0{\cdot}05$ (siehe oben), und das früher (S. 123) berechnete α würde jetzt den Bruchteil der gebildeten Dipolverbindung darstellen. Dann wäre für $\alpha = 0{\cdot}25$

$$\text{die Dissoziationskonstante } K' = \frac{0{\cdot}05 \cdot 0{\cdot}75}{0{\cdot}25} = 0{\cdot}15,$$

$$\text{und für } \alpha = 0{\cdot}02 \qquad K' = \frac{0{\cdot}05 \cdot 0{\cdot}98}{0{\cdot}02} = 2{\cdot}5.$$

Zwischen diesen Grenzen kann sich also die Konstante bewegen, wenn $(NaOH) = 0{\cdot}05$. Bei geringerem Bruchteil nichtdissoziierter $NaOH$ sind die Werte entsprechend kleiner und K', das nur etwa das Vierfache des für die oben aufgeführten Molekülverbindungen berechneten Wertes beträgt, rückt dann diesem noch näher.

Nun verändern sich anscheinend die Dissoziationskonstanten von Molekülverbindungen viel weniger bei Wechsel des Mediums, als die von Elektrolyten. Z. B. sind von H. v. HALBAN und ZIMPELMANN (Z. physikal. Chem. **117**, 464, 1925) bei Pikrinsäureverbindungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln Konstanten gefunden worden, die höchstens eine Zehnerpotenz grösser sind als die oben erwähnten. So kann man auch diese Zahlen hier zum Vergleich heranziehen.

Die Dipolauffassung der Farberscheinungen, die bei Pikrinsäure und Dinitrobenzol in konzentrierten Laugen auftreten, würde dann die immerhin etwas hypothetische Annahme einer zweiten Säurestufe bei den Dinitrophenolen, Pikrinsäure und einer Säurefunktion des Trinitrobenzols (vgl. die Annahme von NH_4OH bei Erklärung der Basenfunktion wässerigen Ammoniaks) überflüssig erscheinen lassen.

Die oben (S. 122) angestellten Berechnungen „zweiter Dissoziationskonstanten" für Trinitrobenzol und Pikrinsäure sind trotzdem für Indicatorzwecke verwendbar, nur sagen sie nichts mehr aus über die Lage der wahren Gleichgewichte.

3. Dagegen ergab sich ein einfacher Zusammenhang zwischen der Säurestärke der Nitrophenole und der Gleichheit bzw. Ungleichheit von Laugen- und Salzwirkung bei den durch Laugen und Salze hervorgebrachten Spektralverschiebungen.

4. Die bei den untersuchten Nitrophenolen im Gegensatz zu den Befunden an Nitraten, Nitriten, Violuraten ziemlich unindividuellen Wirkungen verschiedener Neutralsalze sind kaum von den Laugenwirkungen verschieden bei den Mononitrophenolen; sie sind erst bei Anwendung höherer Laugenkonzentrationen von den Laugenwirkungen verschieden bei den Dinitrophenolen, sie sind schon bei geringen Laugenkonzentrationen von den Laugenwirkungen verschieden bei Pikrinsäure. Die Auffassung der Dinitrophenole und der Pikrinsäure als mehrbasische Säuren könnte diese Erscheinungen erklären.

5. Die beiden Dinitrophenole (*o-o* und *o-p*) mit etwa gleicher Dissoziationskonstante (10^{-4}) zeigen in konzentrierten Laugen grosse Ähnlichkeit der Spektren.

6. Pikrinsäure, die stärkste Säure unter den Nitrophenolen, steht in ihrem Verhalten ganz vereinzelt. Es tritt bei Steigerung der Laugenkonzentration eine neue Bande im Langwelligen auf, die sich sehr ähnlich der Bande des Trinitrobenzols in alkalischer Lösung erweist, und wie diese bei Erhöhung der Laugenkonzentration wieder verschwindet.

7. Die kürzerwellige Pikratbande (Maximum etwa 360 mμ) nähert sich in ihrer Form in konzentrierten Laugen immer mehr der Bande des *p*-Nitrophenols an.

8. Es wird mit Hilfe von Lichtabsorptionsuntersuchungen in Laugen verschiedener Konzentration die Dissoziationskonstante des Trinitrobenzols unter gewissen einschränkenden Voraussetzungen neu bestimmt und mit früheren Messungen und Berechnungen im Einklang gefunden.

9. Die dieser Konstante entsprechende „zweite Dissoziationskonstante" der Pikrinsäure wurde ihrer Grössenordnung nach ermittelt und zu etwa 10^{-15} bis 10^{-16} gefunden.

10. Ein Zusammenhang zwischen der zweiten Dissoziationskonstante dieser Nitroverbindungen und der Fähigkeit, Molekülverbindungen zu bilden, ist wahrscheinlich.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Metallgesellschaft A. G. Frankfurt a. M. sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank für die Unterstützung aus, die sie der vorliegenden Untersuchung zuteil werden liess.

Über Absorption und Konstitution farbiger Säuren, Ester und Salze von Derivaten der Indandione.

Von

A. Hantzsch und E. Czapp.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 12. 29.)

Die aus den farblosen Indandionen über die nur in Lösungsgleichgewichten bestehenden, aber in Form der gelben Methyläther stabilisierten Oxindone entstehenden roten Salze sind unabhängig von der verschiedenen Elektroaffinität der in ihnen enthaltenen farblosen Metall- und Ammonium-Kationen in Lösung optisch identisch. Hieraus folgt, dass sie ein und derselben symmetrischen Konjunktionsformel entsprechen, und wird bestätigt, dass die entsprechenden gelben, aber in alkoholischen Lösungen optisch spezifisch verschiedenen Salze des Oxindoncarbonsäureesters eine unsymmetrische Konstitution besitzen.

Die ringförmigen symmetrischen Diketone der Benzolreihe, die Indandione von der Formel (1), sind bekanntlich farblos, bilden aber intensiv rote Salze; dagegen entstehen aus ihren acylierten Derivaten und dem Carbonsäureester, also aus den Verbindungen mit drei Sauerstoffatomen von der Formel (2) nur gelbe Salze:

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CHR \quad (1) \qquad C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH.COR \quad (2)$$

Diese beiden Salzreihen sind optisch und chemisch sehr verschieden; die roten Salze sind durch ein sehr kompliziertes Absorptionsspektrum mit drei Banden charakterisiert und zersetzen sich sehr leicht unter Sprengung des Fünfringes in farblose Ketonsäuren[1]); die gelben Salze zeigen ein einfacheres Spektrum mit nur einer ausgesprochenen Bande und sind viel beständiger.

Diese auffallenden Unterschiede sind durch die Verschiedenheit ihrer Konstitution erklärt worden[2]). Primär entstehen aus beiden Reihen die den Ketonen isomeren Enole, die Oxindone, welche ebenso wie ihre Salze von derselben Strukturformel

$$C_6H_4{<}^{CO}_{C-OH(Me)}{>}CR \quad (3) \qquad C_6H_4{<}^{CO}_{C-OH(Me)}{>}C.COR \quad (4)$$

[1]) A. Hantzsch, Z. physikal. Chem. **84**, 335. 1913. [2]) A. Hantzsch, Lieb. Ann. **392**, 286. 1912.

einander optisch sehr ähnlich sein müssten. Die grosse Verschiedenheit zwischen den roten und gelben Salzen ist durch die auch sonst (z. B. beim Acetessigester) nachgewiesene aktive Betätigung eines zweiten Carbonylsauerstoffatoms an der Salzbildung zu erklären, und zwar durch die Annahme, dass sich bei der Bildung der roten und gelben Salze zwei verschiedene Sauerstoffatome mit dem Metall verbinden. Danach ist die Konstitution der roten Salze eindeutig; sie entspricht der Konjunktionsformel (5), die der gelben Salze muss daher der wesentlich verschiedenen Konjunktionsformel (6) entsprechen. In beiden Formeln sind die Hauptvalenzen der Metalle durch Striche und ihre Nebenvalenzen durch Punkte bezeichnet:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\cdots\\ \quad\rangle CR\;-\;Me\\ CO\end{array}\right. \quad (5) \qquad\qquad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ \quad\rangle C - CR\\ C - O - Me \rangle O\end{array}\right. \quad (6)$$

Der Beweis dafür, dass die Metalle an zwei Sauerstoffatome ionogen gebunden sind, war aber bisher noch nicht direkt erbracht worden; er ist aber jetzt mit Hilfe eines Enoläthers geliefert worden, in welchem die optischen Eigenschaften der nicht isolierbaren, sich spontan ketisierenden Enole stabilisiert sind. Der durch Methylierung vermittels Diazomethan aus Phenyloxindon entstehende Methyläther (7) ist gelb, wie das analog konstituierte Dichlorindon (8):

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CO\\ \\ C-OCH_3\end{array}\right\rangle C.C_6H_5 \quad (7) \qquad\qquad C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CO\\ \\ C-Cl\end{array}\right\rangle C.Cl \quad (8)$$

absorbiert aber so verschieden von den roten Salzen, dass dies nur durch die Beteiligung des zweiten Carbonyls an der Salzbildung erklärt werden kann. Es sind also drei optisch und konstitutiv scharf verschiedene Reihen zu unterscheiden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CO\\ \\ CO\end{array}\right\rangle CH.R \qquad C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CO\\ \\ C.OCH_3\end{array}\right\rangle C.R \qquad C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CO\cdots\\ \\ CO\end{array}\right\rangle CR\cdots Me$$

Indandione	Oxindonäther	Oxindonsalze
farblos	gelb	rot

Eine zweite wichtige Frage war die, ob die Lichtabsorption der roten Salze — bzw. ihrer Anionen — durch die verschiedenen farblosen Metallatome merklich verschieden beeinflusst wird. Diese Frage

ist an den stabileren gelben Salzen von A. HANTZSCH und F. GAJEWSKI[1]) durch genaue Absorptions- und Extinktionsmessungen ihrer wässerigen und äthylalkoholischen Lösungen bereits gelöst worden, mit dem Ergebnis: Unabhängig von der Konzentration und damit auch von der Dissoziation sind zwar die wässerigen Lösungen der verschiedensten Metallsalze von der Formel (4) optisch identisch, dagegen ihre alkoholischen Lösungen — aber wieder unabhängig von Konzentration und Dissoziationsgrad — deutlich verschieden, und zwar in der Reihenfolge der Spannungsreihe der Kationen *Cs*, *Rb*, *K*, *Na*, *Li*, *Ba*, *Sr*, *Ca*.

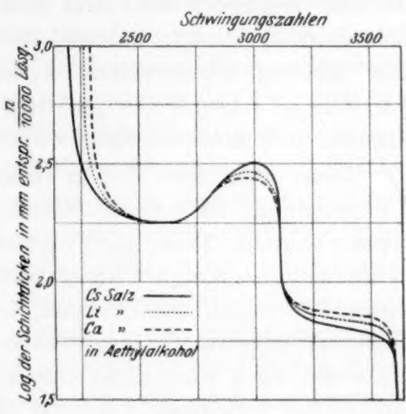


Fig. 1.

Dies wird am deutlichsten auf Fig. 1 durch die Absorptionskurven des *Cs*-, *Li*- und *Ca*-Salzes des Oxindoncarbonsäureesters veranschaulicht, und durch die Molarextinktionen ε für die blaue Quecksilberlinie $\lambda = 436$ zahlenmässig angegeben:

	Cs	*Rb*	*K*	*Na*	*Li*	*Ba*	*Sr*	*Ca*
$\varepsilon =$	612	531	517	495	421	356	346	343

Chemisch ist dies nur durch die Annahme der Existenz zweier konstitutiv verschiedener gelben Salze zu erklären. Von den Indandionen der obigen Formel (2) können zwei strukturverschiedene Enolformen abgeleitet werden, die von J. SCHEIBER[2]) auch durch die Ozonspaltung nachgewiesen worden sind, nämlich ausser dem Enol von der Formel (4) noch ein zweites Enol von der Formel (4a):

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop C(OH)}\right\rangle C.COR \qquad (4) \qquad\qquad C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C{=}C(OH)R \qquad (4a)$$

Dementsprechend bestehen auch zwei verschiedene Salzreihen mit Haupt- und Nebenvalenzen von den Konjunktionsformeln:

[Strukturformeln: Benzolring mit CO, C—C(R)=O, C—O—Me ··· O] (6) und [Benzolring mit CO, C═C(R), O, C═O ··· Me] (6a)

[1]) A. HANTZSCH und F. GAJEWSKI, Lieb. Ann. **392**, 286. 1912. Z. physikal. Chem. **84**, 321. 1913. [2]) J. SCHEIBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 698. 1920.

Diese „unsymmetrische“ Stellung der Metalle zwischen den beiden Sauerstoffatomen bleibt in den nur wenig ionisierten und dissoziierten alkoholischen Lösungen erhalten, und führt alsdann zu Lösungsgleichgewichten, deren Lage durch die elektrochemische Verschiedenheit der Metalle verändert wird und sich daher auch durch optische Verschiedenheit anzeigt, während sie in den wässerigen Lösungen durch die Bildung wasserreicher Aquokationen, wohl von der Formel $[Me(OH_2)_6]^{\cdot}$ oder $[Me(OH_2)_8]^{\cdot}$, zugleich mit dem Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzen verschwindet.

Diese Annahmen sind in dieser Arbeit durch die genaue optische Untersuchung der roten Salzlösungen in Äthylalkohol als richtig erwiesen worden. Denn die Prognose, dass letztere, entsprechend ihrer symmetrischen Konjunktionsformel (5) in äthylalkoholischen Lösungen optisch identisch sein müssen, hat sich bestätigt. Diese optische Identität aller roten Oxindonsalze mit chemisch sehr verschiedenen Kationen kann auch nicht durch die starke Absorption ihres roten Anions nur vorgetäuscht werden; denn dann müssten auch alle gelben Salze des Oxindoncarbonsäureesters in Alkohol optisch identisch sein, während sie doch merklich verschieden absorbieren. Es steht also fest: Die farblosen Kationen aller Metalle vom Caesium bis zum Cadmium beeinflussen die Lichtabsorption des roten Anions nicht merklich, trotz ihrer grossen elektrochemischen und sonstigen Verschiedenheit; und zwar deshalb, weil die Kationen, entsprechend der symmetrischen Konjunktionsformel der Salze, an beiden Sauerstoffatomen gleichwertig gebunden sind. Diese Tatsache bedeutet im Sinne der Strukturchemie: Während die Metallatome in den gelben Salzen von unsymmetrischer Struktur an die beiden verschieden gebundenen Sauerstoffatome mit verschiedenen Affinitätsbeträgen, also durch Haupt- und Nebenvalenzen gebunden sind, sind sie in den roten Salzen an die beiden gleichartig gebundenen Sauerstoffatome mit gleichen Affinitätsbeträgen gebunden; ihre Haupt- und Nebenvalenzen sind somit gleich geworden. Die bisherige Formel (5) ist also zu vereinfachen und zu ersetzen durch die völlig symmetrische Konjunktionsformel (9)

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdots\cdots\\ \leftarrow\rangle C.C_6H_5\\ CO\cdots\cdots\end{matrix}\right\}Me \qquad (9)$$

in der die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs noch durch eine freie Valenz angedeutet worden ist, was die Fig. 2 (siehe S. 139) anzeigt.

Nur die Lösungen der Tetraalkylammoniumsalze in Chloroform, die nicht monomolare, sondern stark assoziierte Salze enthalten, sind aus diesem Grunde von den alkoholischen Lösungen optisch zwar merklich, aber nur durch geringe Veränderungen ihrer Absorptionskurven verschieden.

Die exakte optische Untersuchung dieser roten Salzlösungen von der Formel (9) war dadurch erschwert, dass sie viel zersetzlicher sind als die gelben Lösungen. Auch dieser Unterschied ist chemisch durch konstitutive Verschiedenheit zu erklären.

Bei Bildung der gelben Salze wird an den Fünfring des Oxindons durch die Konjunktion der Metalle mit zwei Sauerstoffatomen, gemäss den obigen Formeln (6 und 6a) nur ein neuer Sechsring angefügt; dagegen wird bei der Bildung der roten Salze entsprechend der obigen Formel (9) ausser einem Sechsring noch ein Siebenring (durch Beteiligung zweier Kohlenstoffatome des Benzolrings), und damit eine sehr grosse Spannung erzeugt, die sich optisch in der viel stärkeren und komplizierteren Lichtabsorption und chemisch in der leichten Sprengung des roten Chromophors äussert. So werden alle roten Salze in wässeriger Lösung rasch zu den farblosen Salzen der offenen Ketonsäuren $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CO.CH_2.R\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$ aufgespalten. Stabiler sind die Lösungen in Methylalkohol, und noch beständiger die in absoluten Äthylalkohol. Aber auch die alkoholischen Lösungen der Methyloxindonsalze entfärben sich in Alkohol noch ziemlich rasch; nur die des Phenyloxindons bleiben darin innerhalb der Versuchsdauer optisch konstant. Deshalb sind diese optischen Untersuchungen nur in der Phenylreihe ausgeführt worden.

Sehr bemerkenswert ist auch das Verhalten des Phenylindandions gegen Lösungsmittel. Farblos sind die Lösungen in allen sauerstofffreien Lösungsmitteln, wie Hexan, Benzol und Chloroform; sie enthalten das unveränderte Diketon; gelblich sind die Lösungen in sauerstoffhaltigen Medien, wie Äther, Estern und Aceton; sie enthalten also kleine Mengen von Phenyloxindon in Form von Solvaten; endlich sind die alkoholischen Lösungen rotgelb und die nur sehr verdünnt herstellbaren wässerigen Lösungen rosa. Diese Lösungen enthalten zufolge ihrer optischen Untersuchung auch noch Oxoniumsalze. Also besteht z. B. in Methylalkohol folgendes Gleichgewicht:

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\ \diamond\\ CO\end{smallmatrix}CH.C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\ \diamond\\ C{-}OH\end{smallmatrix}C.C_6H_5 \rightleftarrows \left[C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\cdots\\ \leftarrow\\ CO\cdots\end{smallmatrix}C.C_6H_5\right]^{-}\left[\begin{smallmatrix}H\\ \\ H\end{smallmatrix}\!>\!O{-}CH_3\right]^{+}.$$

farblos — gelb — rot

Ähnlich lösen Amine je nach ihrer Basizität mit verschiedener Farbe; so das schwach positive Pyridin rotgelb, bildet also ähnliche Gleichgewichte wie die Alkohole, wogegen das starke Piperidin eine rote, auch optisch mit der Lösung der Salze identische Lösung erzeugt, die also nur das Piperidiniumsalz enthält.

Die frühere Untersuchung des gelben Oxindoncarbonsäureesters und seiner gelben Salze wurde auch noch ergänzt; erstens durch Extinktionsmessungen seiner noch nicht dargestellten Salze des Cadmiums, des Tetraäthyl- und Tetrapropylammoniums in Äthylalkohol, mit dem erwarteten Ergebnis, dass alle diese Salze sich nach sinkenden Werten ihrer Molextinktionen ε für $\lambda = 436$, in folgender Weise anordnen:

Salz:	*Cs*	*Rb*	*Ag*	*Tl*	*K*	*Na*	$N(C_3H_7)_4$	$N(C_2H_5)_4$	*Li*	*Ba*	*Sr*	*Ca*	*Cd*
ε	612	531	528	521	517	495	485	452	421	356	346	343	296

eine Reihenfolge, die der ihrer Elektroaffinität im wesentlichen symbat verläuft, und nach Fig. 1 mit der Intensität der selektiven Absorption abnimmt.

Auch freier Oxindoncarbonsäureester ist in wässeriger Lösung mit seinen Salzen optisch identisch und leitet merkwürdigerweise so gut wie die stärksten Carbonsäuren, ist also eine sehr starke Säure, da er durch Wasser vollständig als Hydroxoniumsalz gelöst wird. In Äthylalkohol, aber auch in den übrigen Alkoholen, besitzt er wie alle seine Salze eine spezifische Absorption, die der des Lithiumsalzes fast gleich ist. Man darf daraus wohl schliessen, dass das darin anzunehmende Äthylhydroxonium $\left[C_2H_5 . O\langle{}^{H}_{H}\right]^{\cdot}$ und vielleicht auch das einfache Hydroxonium $[H_3O]^{\cdot}$ oder richtiger $H^{\cdot}(OH_2)_n$ trotz seiner Unbeständigkeit etwa so stark positiv ist wie das schwächste Alkalimetall.

Auffallend ist, dass der konstitutiv unveränderliche *O*-Methyläther

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{C-OCH_3}\rangle C . COOC_2H_5,$$

der aus dem Silbersalz und Jodmethyl wegen spontaner Zersetzung nicht rein erhalten werden kann[1]), aus demselben Grunde auch nicht, wie der Phenyloxindonmethyläther, durch Diazomethan isoliert werden konnte; statt dessen entsteht bei Überschuss von Diazomethan, unter Erweiterung des Fünfringes in einen Sechsring durch Einschiebung

[1]) A. Hantzsch, Lieb. Ann. **392**, 306. 1912.

der Gruppe CH_2 und darauffolgende Wanderung eines Wasserstoffatoms an das Carbonylsauerstoffatom der 1-Oxy-4-Methoxynaphthalin-2-Carbonsäureäthylester. Diese merkwürdige Reaktion wird, da sie nicht von optischem Interesse ist, an anderer Stelle behandelt werden.

Experimenteller Teil.

Von den roten Phenyloxindonsalzen sind wegen ihrer Zersetzlichkeit nur die folgenden unter genauer Einhaltung der kurz beschriebenen Darstellungsart isoliert und rein erhalten worden.

Natriumsalz + 3 H_2O; durch Erwärmen des farblosen Phenylindandions in konzentrierter Sodalösung; kristallisiert aus dem Filtrat vom überschüssigen Indandion in tief roten Nadeln; wird über Phosphorpentoxyd wasserfrei.

Analyse für $C_{15}H_9O_2Na \cdot 3\,H_2O$: H_2O ber. 18·2%; gef. 18·2%, 18·1%.

Kaliumsalz + 2 H_2O; ebenso dargestellt, unverändert in Alkohol löslich und daraus durch Äther auch wieder als Dihydrat ausfallend.

Analyse: K ber. 13·20%; gef. 13·19%. H_2O ber. 12·15%; gef. 11·90%, 11·68%.

Thalliumsalz; wasserfrei; auf gleiche Weise durch Vermittlung von Thallocarbonat erhalten; dunkelrote, etwas braunstichige Blättchen; aus Alkohol umkristallisierbar; besonders luftbeständig, wohl weil es kein Hydrat bildet.

Analyse für $C_{15}H_9O_2Tl$: Tl ber. 48·00%; gef. 47·76%.

Cadmiumsalz + 2 C_2H_5OH; nur aus alkoholischen Lösungen von Thalliumsalz und Cadmiumjodid aus dem Filtrat des hierbei abgeschiedenen Thallojodids beim Eindunsten im Exsiccator kristallisiert zu erhalten; verliert den Alkohol beim Erhitzen auf etwa 90° und nimmt ihn alsdann bei gewöhnlicher Temperatur wieder auf.

Analyse für $(C_{15}H_9O_2)_2Cd + 2\,C_2H_5OH$: Cd ber. 17·4%; gef. 17·2%. C_2H_5OH ber. 14·24%; gef. 14·30%.

Ammonium- und Piperidiniumsalz wurden aus ätherischer Lösung des Phenylindandions durch Einleiten bzw. Zufügen der Basen kristallinisch gefällt und besitzen die rote Farbe der Alkalisalze.

Die Tetraalkylammoniumsalze und das Phenyltrimethylammoniumsalz wurden aus den Jodiden wie das Cadmiumsalz dargestellt; sie sind in Chloroform löslich und werden aus diesen Lösungen durch Fällen mit Äther rein erhalten.

Die Molekulargewichtsbestimmungen ihrer roten Chloroformlösungen nach der ebullioskopischen Mikromethode von Pregl ergaben wegen geringer Löslichkeit der Salze nur annähernd genau, dass das Tetraäthylammoniumsalz dimolar und das Phenyltrimethylammoniumsalz trimolar gelöst ist.

$N(C_2H_5)_4$-Salz, Molekulargewicht: ber. 351; gef. 623, 752, 946.
$N(C_6H_5)(CH_3)_3$-Salz, Molekulargewicht: ber. 357; gef. 1001.

Das Hydroxoniumsalz ist merkwürdigerweise, wenn auch nur vorübergehend, isolierbar. Denn die schon früher erwähnte Fällung[1]) der frisch bereiteten roten, wässerigen Alkalilösungen beim Ansäuern kann, wegen ihrer gleichfalls roten Farbe, nur dieses Salz und nicht freies Phenyloxindon sein, da letzteres wie sein Methyläther gelb sein müsste. Leider verwandelt es sich so rasch in das farblose Phenylindandion, dass sein Wassergehalt nicht einmal annähernd bestimmt werden konnte.

In wässeriger Lösung zersetzen sich alle Salze sehr rasch; am raschesten das Cadmiumsalz; sie werden schliesslich durch Aufspaltung zu den Salzen der Desoxybenzoin-*o*-carbonsäure farblos. Doch halten sich die Alkalisalze in Lösungen von überschüssigem Alkali und auch von Kalium- und Natriumcarbonat monatelang unverändert.

Phenyloxindon-*O*-Methyläther konnte aus keinem dieser Salze durch Einwirkung von Methyljodid erhalten werden, wohl aber leicht und quantitativ durch Einleiten von Diazomethan in die organgefarbene methylalkoholische Lösung von Phenyloxindon, die, wie oben erwähnt, bereits partiell enolisiert ist. Der Äther bildet sich aber auch, obgleich langsamer, in den farblosen enolfreien Lösungen, weil sich das Keton durch das eingeleitete Diazomethan enolisiert. Die Ausbeute des beim Abdunsten zurückbleibenden rein gelben Äthers ist quantitativ, Schmp. 78°; leicht löslich in Äther, weniger in Benzol, schwer in Petroläther; wird in alkoholischer Lösung durch Natronlauge leicht verseift.

Mikroanalyse für $C_{16}H_{12}O_2$: C ber. 81·40%; gef. 81·14%. H ber. 5·1%; gef 5·3%.

Neu dargestellte Salze des Oxindoncarbonsäureesters.

Strontiumsalz + $2\frac{1}{2}\,H_2O$; aus der konzentrierten Lösung des Natriumsalzes durch Strontiumchlorid gefällt.

Analyse: H_2O ber. 7·95%; gef. 8·2%.

---

[1]) A. Hantzsch, Lieb. Ann. **392**, 287. 1912.

Cadmiumsalz, wasserfrei; ebenso dargestellt.

Analyse: *Cd* ber. 20·56%; gef. 20·60%, 20·66%.

Thalliumsalz; auch wasserfrei; durch Thallocarbonatlösung gefällt; ziemlich schwer löslich.

Analyse: *Tl* ber. 48·40%; gef. 48·06%.

Tetraäthyl- und Tetrapropylammoniumsalz wurden nach Vermischen gleichmolarer alkoholischer Lösungen von Thalliumsalz und den betreffenden Alkylammoniumjodiden aus dem Filtrat vom Thalliumjodid durch Eindunsten, Lösen in Chloroform und Fällen mit Äther kristallisiert erhalten, dagegen das Tetramethylammonium-, Phenyltrimethylammonium- und Trimethylsulfinium-Salz nur als lackartige Massen, die sich nicht reinigen liessen.

Optische Untersuchungen.

Dass die kontinuierliche Absorption des farblosen Indandions beim Übergang in den gelben Enoläther stark selektiv und bei der Bildung der roten Salze noch komplizierter wird, zeigen die Kurven der Fig. 2; dadurch wird auch die grosse optische Veränderung der einfachen Enolform, durch aktive Beteiligung des zweiten Sauerstoffatoms an der Salzbildung veranschaulicht und begründet.

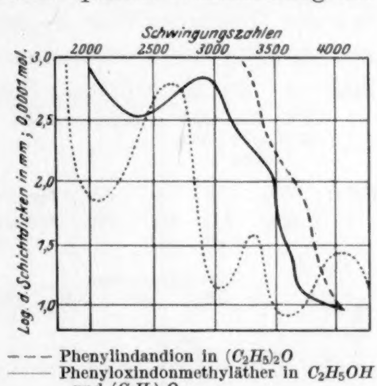


Fig. 2.

Die optische Identität aller roten Salze mit farblosen Kationen konnte wegen ihrer Zersetzlichkeit nur in äthylalkoholischer Lösung festgestellt werden; und auch dann konnten optisch konstante Lösungen nur aus den festen Salzen des Kaliums, Thalliums und der Tetraalkylammoniumbasen direkt erhalten werden; schon die Lösung des Natriumsalzes wird sicherer aus der Alkohollösung des Diketons von bekanntem Gehalt durch Zusatz von Natriumäthylat dargestellt. Die Lösungen des Barium-, Strontium- und Calciumsalzes sind durch Schütteln alkoholischer Diketonlösungen mit einem Überschuss der wasserfreien Oxyde bis zur optischen Konstanz, und die des Ammoniumsalzes durch deren Sättigen mit Ammoniakgas bereitet worden. Endlich wurden die Salze des Tetrapropylammoniums, Magnesiums, Zinks und

Cadmiums aus den Lösungen des besonders stabilen Thalliumsalzes gewonnen durch Zusatz alkoholischer Lösungen von berechneten Mengen der betreffenden Metalljodide oder Chloride und nach Abfiltrieren des Thallojodids oder -chlorids optisch untersucht.

Zur genauen Bestimmung der Molekularextinktionen erwies sich zufolge der optischen Untersuchung des in Äthylalkohol partiell enolisierten Phenylindandions durch vier verschiedene Quecksilberlinien die grüne Linie $\lambda = 546$ als die geeignetste, weil sich durch sie die Zunahme der farbigen Enolform mit Zunahme der Verdünnung am deutlichsten zu erkennen gibt, wie die folgende Tabelle zeigt:

Phenylindandion $\rightleftarrows$ Phenyloxindon in Äthylalkohol.

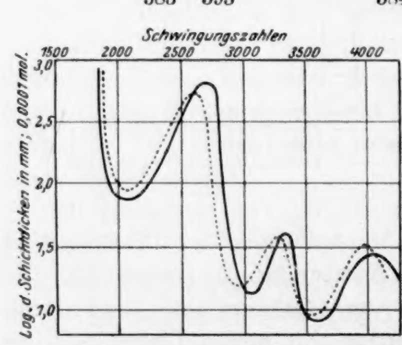
Konzentration	Gelb $\lambda = 578$	Grün $\lambda = 546$	Blau $\lambda = 436$	Violett $\lambda = 405$
$^1/_{100}$ norm.	15	78	770	597
$^1/_{1000}$ „	22	87	762	570
$^1/_{2000}$ „	—	103	—	—
$^1/_{5000}$ „	24	109	778	590

Danach sind die Molekularextinktionen ε von folgenden 14 Salzen mit der Quecksilberlinie $\lambda = 546$ in $^1/_{2000}$ norm. Lösungen und einer Schichtdicke von 2 cm bestimmt worden:

Salz:	Tl	K	Na	$N(CH_3)_4$	$N(C_2H_5)_4$	$N(C_3H_7)_4$	$N(CH_3)_3C_6H_5$
ε	588	596	589	562	585	582	598
	578	577	589			584	
		585					

Salz:	NH_4	Ba	Sr	Ca	Mg	Zn	Cd
ε	593	579	580	574	574	588	561
		583	593			584	583

Mittelwert: $\varepsilon = 583$



—— Phenyloxindonsalze in C_2H_5OH

······ Tetraalkylammonsalze des Phenyloxindons in $CHCl_3$

Fig. 3.

Alle diese Salze sind also innerhalb der Versuchsfehler der Methode optisch identisch; demnach gilt dies, wie für die Salze des Kaliums und Natriums, auch für die übrigen Alkalisalze, also des Caesiums, Rubidiums und Lithiums.

Dass die Lösungen der Tetraalkylammoniumsalze in Chloroform, weil sie darin assoziiert sind, etwas, aber nur wenig anders absorbieren, als in alkoholischer Lösung, wird auf Fig. 3 veranschaulicht.

Dementsprechend sind auch deren Molextinktionen zwar untereinander fast identisch, aber von denen der alkoholischen Lösungen stark verschieden; sie sind für die empfindliche Linie $\lambda = 546$ um etwa 200 Einheiten kleiner. Gefunden wurden in $^1/_{2000}$ norm. Lösungen bei der Schichtdicke 2 cm für:

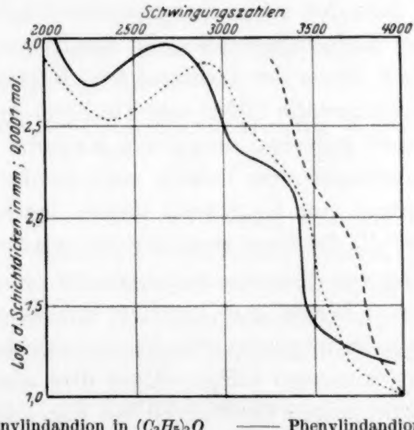
$N(C_2H_5)_4$-Salz;	$N(C_3H_7)_4$-Salz;	$N(CH_3)_3C_6H_5$-Salz.
$\varepsilon = 382$	$\varepsilon = 412$	$\varepsilon = 387$

Dass das farblose Phenylindandion in seiner gelbroten Methylalkohollösung gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle CH.C_6H_5 \overset{CH_3OH}{\rightleftarrows} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ COH.CH_3OH\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5 \rightleftarrows \left[C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdots\\ \leftarrow\\ CO\cdots\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5\right]^{-}\left[\begin{matrix}H\\H\end{matrix}OCH_3\right]^{\cdot}$$

farblos — gelb — rot

nicht nur als gelbes Phenyloxindonsolvat, sondern untergeordnet auch als rotes Methyloxoniumsalz vorhanden ist, wird auf Fig. 4 angezeigt, denn diese Lösung absorbiert nicht nur viel stärker, als die des Diketons in Äther und Chloroform, sondern im sichtbaren Spektralgebiet noch stärker als der *O*-Methyläther.



– – – Phenylindandion in $(C_2H_5)_2O$ —— Phenylindandion in CH_3OH
········ Phenyloxindonmethyläther in $(C_2H_5)_2O$ und C_2H_5OH

Fig. 4.

Dasselbe wird zahlenmässig angezeigt durch den Vergleich der Molekularextinktionen dieser Lösungen mit der des gelben Methyläthers und des roten Natriumsalzes.

Molekularextinktion für $\lambda = 546$ in Methylalkohol:

Phenyloxindonmethyläther (gelb) $^1/_{1000}$ norm. . . . . $\varepsilon =$ 20
Phenylindandion $\rightleftarrows$ Phenyloxindon (orange) $^1/_{2000}$ norm. . . $\varepsilon = 120$
Phenyloxindonnatrium (rot) $^1/_{2000}$ norm. . . . . $\varepsilon = 580$

Ähnliches gilt auch für die Lösungen von Phenylindandion in Aminen von verschiedener Basizität:

Phenyloxindonmethyläther in Pyridin (gelb) $^1/_{2000}$ norm. . . $\varepsilon =$ 20
Phenyloxindon in Pyridin (orange) $^1/_{2000}$ norm. . . . . . . $\varepsilon = 334$
Phenyloxindon in Piperidin (rot) $^1/_{2000}$ norm. . . . . $\varepsilon = 576$

Danach ist also das Diketon in dem schwach basischen Pyridin nur etwa zu 50% als Pyridiniumsalz, aber in dem starken Piperidin fast vollständig als Piperidiniumsalz gelöst, da diese Lösung fast so stark absorbiert wie die Alkalisalze in Alkohol.

Die neu dargestellten Salze des Oxindoncarbonsäureesters bestätigen zufolge ihrer Molekularextinktionen in absolutem Äthylalkohol, dass sie sich symbat der Elektroaffinität ihrer Kationen in die von A. Hantzsch und F. Gajewski aufgestellte Reihenfolge einordnen. So sind die ε-Werte der blauen Quecksilberlinie $\lambda = 436$ am kleinsten für das Salz des schwächst-positiven Cadmiums und viel geringer als die der Erdalkalimetalle; die der Tetraalkylammoniumsalze stehen zwischen denen des Lithiums und Natriums, und die der alkaliähnlichen Schwermetalle Silber und Thallium sind untereinander fast gleich und stehen zwischen denen des Kaliums und Rubidiums.

In der gegenüberstehenden Tabelle sind rechts von den Mittelwerten der Messungen von Gajewski unsere neuen ε-Werte angeführt, die sich innerhalb der Versuchsfehler den ersteren gut einordnen.

Zur Vermeidung von Missverständnissen sei jedoch noch hervorgehoben, dass diese ε-Werte nur für das sichtbare Spektralgebiet gelten, dass also nur in letzterem die Farbintensität mit steigender Elektroaffinität der Kationen steigt. Dass dies aber nicht für die Gesamtabsorption gilt, zeigen die Kurven auf Fig. 1 für das Caesium-, Lithium- und Calciumsalz, wonach z. B. für das Gebiet um die Schwingungszahl 3000 das Umgekehrte gilt. Richtiger ist dieser optische Effekt also so charakterisiert: Die Selektivabsorption der gelben Salze nimmt mit Zunahme der Elektroaffinität der farblosen Kationen zu.

Während diese Effekte in wässerigen Lösungen verschwinden, bleiben sie merkwürdigerweise in allen Alkoholen, insbesondere also

Molekulare Extinktionen ε von Salzen des Oxindoncarbonsäureesters in abs. Äthylalkohol. $\lambda = 436$. Schichtdicke 2 cm.

Salz	Nach GAJEWSKI ε	Nach CZAPP ε
Cd	—	296
Ca	343	—
Sr	346	338
Ba	356	—
$(C_2H_5OH_2)$	358	—
Li	421	—
$(C_2H_5)_4N$	—	452
$(C_3H_7)_4N$	—	485
Na	495	511
K	517	—
Rb	531	—
Cs	612	—
Tl	521	513
Ag	528	—

auch in dem wasserähnlichsten Methylalkohol unverändert bestehen. Denn unabhängig von dem Molekulargewicht der Alkohole wurde gefunden: für das *Sr*-Salz für $^1/_{1250}$ norm. und 2 cm Schichtdicke in CH_3OH: $\varepsilon = 345$; in C_2H_5OH: $\varepsilon = 346$; in $C_5H_{11}OH$: $\varepsilon = 347$.

Dass der freie Ester in wässeriger Lösung total ionisiert und als Hydroxoniumsalz auch total dissoziiert ist, zeigt sich darin, dass seine Molekularleitfähigkeit sehr gross ist, und schon bei mässiger Verdünnung nahezu konstant wird:

Oxindoncarbonsäureester in Wasser bei 25°.

v	256	512	1024	2048
μ	335	339	341	344

Hiernach verhält er sich in Wasser wie die Trichloressigsäure, gehört also zu den stärksten organischen Säuren. Diese auffallende Tatsache ist wohl sterisch dadurch zu erklären, dass bei der Bildung der Salze, also auch des Hydroxoniumsalzes, ein besonders stabiler Sechsring, entsprechend den obigen Konjunktionsformeln, erzeugt wird.

Zusammenfassung.

Die aus den farblosen Indandionen entstehenden roten, sehr unbeständigen Salze sind wegen völliger Verschiedenheit ihrer Lichtabsorption von der des bisher unbekannten, mit Hilfe von Diazomethan erhaltenen gelben Methyläthers des Phenyloxindons, nicht einfache Enolsalze, analog diesem Methyläther, sondern durch Verbindung der Metallatome mit beiden Sauerstoffatomen entstandene „konjugierte“

Enolsalze. Alle diese roten Salze mit allen farblosen Metall- und Ammoniumionen sind in allen alkoholischen Lösungen optisch identisch, entsprechen also der symmetrischen Konjunktionsformel

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C.R\,\}\,Me,$$

wonach die Nebenvalenzen aller dieser Kationen mit ihren Hauptvalenzen identisch geworden sind. Auch ein allerdings sehr unbeständiges Hydroxoniumsalz ist isoliert worden. Optisch merklich verschieden sind nur die Chloroformlösungen der organischen Ammoniumsalze, weil sie stark assoziiert sind. Die Lösungen der freien Indandione in Alkoholen und auch in Wasser enthalten Lösungsgleichgewichte von farblosen, unverändert gelösten Indandionen, von gelben, als Solvate gelösten Oxindonen und von roten Oxoniumsalzen.

Hierdurch wird bestätigt: die grosse optische Verschiedenheit der gelben Salze des Oxindoncarbonsäureesters von den roten Salzen ist chemisch zu erklären durch Verschiedenheit ihrer Konstitution: die Kationen der gelben Salze sind an zwei verschiedene Sauerstoffatome gebunden; ferner kann die optische Verschiedenheit dieser (insgesamt 14) verschiedenen Salze von farblosen Kationen in alkoholischen Lösungen nur davon herrühren, dass diese Kationen mit verschiedenen Affinitätsbeträgen, also mit Hauptvalenzen und (von letzteren verschiedenen) Nebenvalenzen an die Anionen gebunden sind und dadurch die Bindungsverhältnisse der gelben Anionen und deren Lichtabsorption etwas verändern. Danach nehmen die verschiedenen Kationen entweder verschiedene Zwischenstellungen zwischen den beiden Sauerstoffatomen ein, oder sie bilden Lösungsgleichgewichte zweier isomerer Salze von verschiedener Lage, entsprechend den folgenden Formeln:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(O-Me)}\rangle C-C.R{=}O \rightleftarrows C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(=O\cdots Me)}\rangle C{=}C.R{-}O$$

Endlich ändert sich die Absorption und damit auch die Lage der Gleichgewichte aller dieser gelben Salze mit Ausnahme der des Silbers und Thalliums regelmässig mit ihrer Elektroaffinität. Und da der „freie“ Oxindoncarbonsäureester als eine der stärksten organischen Säuren erwiesen worden ist, wird er von Wasser und zum Teil auch von Alkoholen in Hydroxoniumsalze verwandelt.

Untersuchungen über den Becquerel-Effekt. III[1]).

Von

I. Lifschitz und S. B. Hooghoudt.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 11. 29.)

Zur weiteren Aufklärung des Becquerel-Effektes wird eine quantitative Messung desselben auszuführen versucht. Die bisher hierzu beschrittenen Wege werden kritisch besprochen, eine eindeutige Massgrösse des Effektes abgeleitet, eine Messmethode angegeben und Versuchsergebnisse an Metall- und Farbstoffsalzlösungen mitgeteilt. Die kritische Besprechung derselben ergibt, dass Massgrösse und Methodik sich grundsätzlich bewähren, die bisher allgemein benutzten blanken Platinelektroden aber vielfach völlig ungeeignet zur Messung reiner Becquerel-Effekte II. Art sein dürften, Auf andere Elektrodenmaterialien wird vorläufg hingewiesen.

I. Einleitung.

Die bisher im Schrifttum als Becquerel-Effekte bezeichneten Photopotentialänderungen lassen sich, wie bereits früher bemerkt[2]), in zwei Hauptklassen einordnen. Bei den Effekten der I. Art stellt die Elektrode den massgebend lichtempfindlichen Systemteil dar. Wird ihre Oberfläche vom Licht getroffen, so tritt eine Potentialänderung auf, die nach Richtung, Grösse, Abhängigkeit von der Wellenlänge usw. wesentlich durch die Natur der Substanz bestimmt wird, aus der eben diese Oberfläche besteht. Derartige, sonach als „Oberflächeneffekte" zu charakterisierende Becquerel-Effekte I. Art sind an den verschiedensten Stoffen beobachtet worden; in einigen Fällen wurde sogar eine quantitativ messende Erfassung dieser Erscheinungen versucht.

Bei den Effekten II. Art ist dagegen der lichtempfindliche Systemteil im Elektrolyten zu suchen. Die fast durchweg benutzte blanke Platinelektrode, die in ihn taucht, braucht nicht mit bestrahlt zu werden. Grösse, Richtung usw. der Photopotentialänderung hängen wesentlich nur vom Elektrolyt ab. In diesem müssen sich, wie mehrfach dargelegt[3]), bei der Bestrahlung Stoffe bilden, die an die Elektrode

---

[1]) II. Mitteilung siehe Z. physikal. Chem. (A) **141**, 52. 1929, siehe auch die Angaben in der Dissertation von J. B. Hooghoudt, Groningen 1928. [2]) II. Mitteilung siehe Z. physikal. Chem. (A) **141**, 52. 1929. [3]) Siehe die I. Mitteilung Z. physikal. Chem. **128**, 43. 1927.

gelangen und dort potentialändernd wirken können; der BECQUEREL-Effekt II. Art ist ein „Volumeffekt". Im Einklang hiermit zeigte sich[1]) unter anderem, dass an Gold- und Iridiumelektroden qualitativ ganz ähnliche Effekte zu beobachten sind, wie an Platinelektroden.

Bedenkt man, dass an fast allen festen Stoffen, mit Ausnahme völlig reiner Metalle in Lösungen ihrer Salze, mehr oder weniger grosse Oberflächeneffekte in fast allen Elektrolyten Volumeffekte auftreten, so erkennt man, dass im allgemeinen die Reinheit eines beobachteten BECQUEREL-Effekts zu prüfen ist. Insbesondere ist bei den Volumeffekten der Einfluss des (unangreifbaren) Elektrodenmaterials weiter zu untersuchen. Es ist nämlich, wie besonders gezeigt werden wird, von hohem Interesse, diese Art von Effekten nicht nur an verschiedenen Edelmetallen, sondern auch an unangreifbaren nichtmetallischen, aber metallisch leitenden Materialien zu messen. Für das Folgende genügt es indes festzustellen, dass die Natur eines als Elektrode verwendeten Edelmetalls keine oder höchstens sekundäre Bedeutung für den Volumeffekt besitzt.

Im ganzen erscheint somit das allgemeine Bild beider Arten[2]) von BECQUEREL-Effekten soweit festgelegt, dass eine quantitativ messende Verfolgung derselben versucht werden kann. Hierzu muss zunächst eine geeignete Massgrösse unserer Effekte gewonnen und die Frage, ob beide Arten desselben durch ein und dasselbe Mass charakterisierbar sind, entschieden werden. Ehe wir hierzu übergehen, ist es notwendig und nützlich, die bisher zur quantitativen Messung von BECQUEREL-Effekten beschrittenen Wege kritisch zu beleuchten.

II. Die Methode von Svensson-Ghosh.

Zur Messung der BECQUEREL-Effekte hat man bisher wesentlich zwei Wege beschritten. Einerseits versuchte man, den Effekt durch die bei offener Kette gemessenen Potentialänderungen bei der Bestrahlung zu beschreiben, nahm also Zeit-Potentialkurven auf und betrachtete eventuell die maximale Potentialänderung im Licht als Massgrösse für den Effekt unter den gewählten Bedingungen. Andererseits betrachtete man — wesentlich unter dem Einfluss theoretischer Spekulationen — den Photostrom als kennzeichnendes Mass des

[1]) II. Mitteilung siehe Z. physikal. Chem. (A) **141**, 52. 1929. [2]) Durch die vorläufige Einteilung der BECQUEREL-Effekte in die beschriebenen Arten soll keineswegs stillschweigend die Auffassung vertreten werden, dass beide Arten wesensverschieden sind.

Effekts. Nach dieser — hauptsächlich bei Effekten I. Art benutzten — Methode sollte der BECQUEREL-Effekt, ähnlich dem HALLWACHS-Effekt, durch eine „lichtelektrische Charakteristik" und ein „lichtelektrisches Potential" quantitativ beschrieben werden. Beide Wege sind aber, wie kurz gezeigt werden möge, durchaus nicht einwandfrei und führen zu keinem eindeutigen Mass des Effekts.

Durch Messungen der An- und Abklingungskurven bei offener Kette (Zeit-Potentialkurven) und des maximal dabei erreichten Lichtpotentials, versuchten vor allem T. SVENSSON[1]), und ganz neuerdings I. C. GHOSH[2]) zu einer quantitativen Beschreibung und Theorie des BECQUEREL-Effekts zu gelangen. Es möge sich bei der Bestrahlung eines Elektrolyten A das energiereichere „aktive" Photoprodukt B bilden, das die beobachtete Potentialänderung irgendwie veranlasst. Die Natur des Stoffes B ist vorerst nicht näher bekannt, jedenfalls aber ist B unstabil und muss sich entweder unter Energieabgabe wieder in A rückverwandeln (SVENSSON), oder in ein stabiles Photoprodukt C übergehen (PERRIN-GHOSH), das sich in der bestrahlten Lösung anhäufen müsste. Welche dieser Auffassungen zutrifft, ist wohl nur von Fall zu Fall zu entscheiden, nach beiden kann man leicht die kinetischen Gleichungen für Bildung und Anhäufung von B angeben, es genüge hier nur den sehr einfachen Ansatz von SVENSSON kurz wiederzugeben. Man erhält offenbar:

$$\frac{dB}{dt} = K_1 I(A - B) - K_2 B = K_1 I A - B(K_1 I + K_2)\,. \tag{1}$$

Hierbei bedeuten A und B die Konzentrationen von Ausgangsstoff und Photoprodukt, I die Lichtintensität, K_1 und K_2 sind die Konstanten der Bildung bzw. Zersetzung von B. Beim stationären Zustand wird:

$$\frac{dB}{dt} = 0 \qquad B = \frac{K_1 I A}{K_1 I + K_2}\,. \tag{2}$$

Die Konzentration von B wird also, ausser durch Lichtintensität und Ausgangskonzentration des Dunkelelektrolyten, durch zwei zunächst unbekannte Konstanten bestimmt. Dasselbe ergibt auch der übrigens viel kompliziertere Ansatz von GHOSH[3]).

[1]) T. SVENSSON, Ark. Kemi, Mineral., Geologie 7, Nr. 19. 1919. [2]) I. C. GHOSH, Z. physikal. Chem. (B) 3, 419. 1929. [3]) Die Schlussformeln von GHOSH lauten: $B = \frac{\sqrt{K_4}\sqrt{I}}{\sqrt{K_3}} \tanh\text{yp.}\, t\sqrt{K_4}\sqrt{I}$; $K_4 = KA^2$ und beim stationären Zustand wird: $B_{max} = \frac{\sqrt{K_4}\sqrt{I}}{\sqrt{K_3}}$.

SVENSSON und GHOSH nehmen nun an, dass das Elektrodenpotential im Licht in jedem Augenblick durch die Konzentration von B quantitativ bestimmt ist. Es ergibt sich danach unter Benutzung der Gleichungen (1) und (2) nach SVENSSON für die Potentialänderung im Licht:

$$E = \varrho B = \frac{\varrho K_1 I A}{K_1 I + K_2} \{1 - e^{-(K_1 I + K_2) t}\} \tag{3}$$

und für die maximale Potentialänderung:

$$E = \frac{\varrho K_1 I A}{K_1 I + K_2}. \tag{4}$$

Die Gleichung (3) der Zeit-Potentialkurve ist also eine zweikonstantige Exponentialformel; zu einer etwas komplizierteren, aber prinzipiell völlig analogen Formel kommt auch GHOSH. Wählt man für K_1 und K_2, die ja nicht direkt messbar sind, passende Werte, so lassen sich die damit berechneten E-Werte gut den Beobachtungen anpassen. Hieraus wird dann geschlossen, dass die der Berechnung zugrunde liegenden Annahmen zutreffend, jedenfalls brauchbar sind; die maximale Potentialänderung im Licht bei offener Kette wäre ein quantitatives Mass des Effekts, der Mechanismus desselben erscheint sehr einfach aufgeklärt. Allerdings bleibt die Natur des aktiven Photoprodukts B vorerst unbestimmt.

Tatsächlich bestätigt aber das Ergebnis der genannten Forscher unseres Erachtens lediglich die übrigens naheliegende Vermutung, dass die An- und Abklingungskurven durch Exponentialfunktionen darstellbar sind. Die Erklärung hierfür, die SVENSSON wie GHOSH geben, muss indessen aus einer ganzen Reihe von Gründen abgelehnt werden.

Zunächst sei bemerkt, dass die Reproduzierbarkeit der Zeit-Potentialkurven meistens auf den allgemeinen Verlauf beschränkt ist. Weder die maximalen Potentialänderungen, noch diejenigen zu einer bestimmten Zeit, sind bei völlig unabhängigen Versuchen genügend quantitativ bestimmt. Im Versuchsteil wird gezeigt werden, dass die maximalen Lichtpotentiale nur unter ganz bestimmten Bedingungen richtig zu messen sind, aber sicherlich nicht unter den von SVENSSON oder RULE[1]) gewählten.

[1]) RULE, Proc. Nat. Acad. Sciences, Washington **14**, 272. 1928. Die Beobachtungen dieser Arbeit bilden das experimentelle Material bei GHOSH. Bemerkt werde übrigens, dass zu einer gesonderten Behandlung der Effekte an Lösungen fluorescierender Farbstoffe kein Anlass besteht. Die Effekte bei diesen, bei nicht fluorescierenden Farbstoffen und bei anorganischen Salzen sind völlig gleichartig. Auch die Polymerisationstheorie von PERRIN und GHOSH ist wenig wahrscheinlich.

Besondere Aufmerksamkeit verdient indessen die für die Theorien von GHOSH und von SVENSSON grundlegende Annahme, dass das Potential der bisher fast durchweg und auch von ihnen benutzten kleinen Platinelektroden in jedem Augenblick durch die Konzentration von B bestimmt werden soll. Hierzu müssten diese Elektroden entweder praktisch momentan auf jede Änderung von B mit einer entsprechenden Potentialänderung reagieren, oder aber B müsste sich, wie Herr GHOSH erwägt, so langsam ändern, dass die Elektrode trotz sehr träger Einstellung genügend rasch folgen könnte. Beides ist mehr als unwahrscheinlich.

Eine blanke Platinelektrode stellt sich bekanntlich im allgemeinen sehr langsam und öfters sehr unvollkommen ein. Selbst bei Umspülung mit Wasserstoff wird das Endpotential kaum eher als nach 15 bis 20 Minuten erreicht, Sauerstoffpotentiale stellen sich überhaupt nur schlecht ein. Eine Ausnahme bilden Oxydations-Reduktionspotentiale, die blankem Platin fast immer prompt aufgeprägt werden. Aber gerade Verschiebungen von Oxydations-Reduktionsgleichgewichten kommen, wie mehrfach erörtert[1]), als Ursachen des BECQUEREL-Effekts nicht in Frage[2]). Will man also dem aktiven Photoprodukt nicht ganz analogielose potentialbestimmende Eigenschaften zuschreiben, so muss man mit unvollkommener und sehr langsamer Reaktion der Elektrode auf Änderungen der B-Konzentration rechnen. Durch sehr langsame Änderungen dieser Konzentration wird hieran wohl kaum etwas verbessert werden, überdies kann ein so langsames Anwachsen der B-Menge kaum angenommen werden. Denn hierzu müsste sich B entweder äusserst langsam bilden oder äusserst rasch wieder zerfallen.

Bedenkt man aber, dass eine blanke Platinelektrode im Dunkeln trotz energischer Rührung mindestens einige Stunden braucht, um

[1]) Siehe die vorangehenden Mitteilungen. Seither haben Versuche des einen von uns (L.) ergeben, dass der BECQUEREL-Effekt auch an Elektroden auftritt, die in keiner Weise auf Oxydations-Reduktionsverschiebungen reagieren. Der Effekt erscheint dabei reiner und eher besser definiert als an Platinelektroden. [2]) Dass in Farbstofflösungen reversible Oxydations-Reduktionsgleichgewichte bestehen, die durch Bestrahlung verschoben werden, ist sehr unwahrscheinlich. Siehe über die Gleichgewichte in diesen Lösungen die Mitteilungen von LIFSCHITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1919. 1919. **58**, 2434. 1925), LIFSCHITZ und G. GIRBES (Ber. Dtch. chem. Ges. **61**, 1463. 1928), LIFSCHITZ und CH. L. JOFFÉ (Z. physikal. Chem. **97**, 426. 1921). Weiteres Material über die Photooxydation und Reduktion in Farbstofflösungen wird demnächst mitgeteilt werden.

auf etwa 1 Millivolt konstantes Potential anzunehmen, dass aber die Potentialänderung im Licht innerhalb der ersten 15 bis 30 Minuten Bestrahlung den grössten Teil des Effekts darstellt, und dass die Einstellung übrigens an verschiedenen Elektroden verschieden rasch erfolgt, so kann man eine so langsame Bildung von B nicht für wahrscheinlich halten. Die maximale B-Konzentration wird sich gewiss nicht momentan einstellen, das aktive Photoprodukt wird sich, je nach dem Ausgangselektrolyt, mehr oder minder rasch bilden, aber jedenfalls unvergleichlich schneller seine Höchstkonzentration erreichen, als die Elektrode ihr konstantes Potential. Schon durch Verbesserung der optischen Bedingungen — nämlich Benutzung einer möglichst flachen Küvette —, d. h. einer kapillaren durchstrahlten Flüssigkeitsschicht an der Elektrode, lässt sich eine sehr viel raschere Einstellung (innerhalb einiger Minuten) im Licht erzielen[1]), als bei unserer und SVENSSONS Anordnung. Die Effekte I. und II. Art werden also, was die Einstellung im Licht betrifft, ähnlicher, wenn man ähnliche Bedingungen, nämlich, entsprechend der dünnen Oxydschicht im einen, eine kapillare Flüssigkeitsschicht im anderen Falle herstellt. An nichtmetallischen, unangreifbaren Elektroden wird das maximale Lichtpotential mitunter auch bei unserer Anordnung in wenigen Minuten erreicht[2]). Derartige Effekte an C-, Graphit- und Carborundelektroden nehmen möglicherweise insofern eine Zwischenstellung ein, als es scheint, dass zwar die Elektrode mitbelichtet werden muss, Grösse und Richtung des Effekts aber durchaus vom Elektrolyten bestimmt werden.

Andererseits kann B, wie die Versuche direkt lehren, durchaus nicht so extrem kurzlebig sein. Man ersieht aus dem in der II. Abhandlung Mitgeteilten, dass das Abklingen keineswegs momentan erfolgt, die bestrahlte Flüssigkeit ihre Aktivität einige Zeit behält, so dass man bequem nach Lichtabschluss eine neue Elektrode einführen und den Effekt messen kann. GHOSH selbst erblickt eine „sehr ernste" Schwierigkeit für die Messung in der Möglichkeit einer Diffusion von B zur Dunkelelektrode[3]). Man hat allgemein eher den Eindruck, dass

[1]) Aber natürlich nicht im Dunkeln. [2]) Unveröffentlichte Versuche (L.).
[3]) Bei den Versuchen von SVENSSON und uns waren Dunkel- und Lichtelektrode durch enge, ziemlich lange Heber mit geschlossenen Hähnen und Zwischengefässe getrennt. Eine Diffusion war während der Versuchszeiten nie nachzuweisen. Die an sich hübsche Anordnung von RULE (loc. cit.) bietet sicherlich mindestens keine bessere Gewähr gegen Diffusionsfehler als unsere. Übrigens kann man auf

die stationäre Konzentration an B im Elektrolyt, je nach der Anordnung, ziemlich rasch erreicht wird, das Elektrodenpotential sich aber langsam, stark nachhinkend und wenig vollkommen einstellt[1]).

Auch die Einflüsse von Verunreinigungen, vor allem aber des Elektrodenmaterials, der Elektrodengrösse und der Wellenlänge sind schwer, wenn überhaupt, nach GHOSH-SVENSSON zu verstehen. Wir möchten eher annehmen, dass die durch Bestrahlung „aktivierten" Ionen etwa nur eine veränderte Adsorbierbarkeit besitzen, bzw. die bestrahlte Elektrodensubstanz ein anderes Adsorptionsvermögen als im Dunkel besitzt. Der stationäre Zustand im Elektrolyten mag sich dabei sehr rasch einstellen, die Potentialänderung der Elektrode erfolgt aber zeitlich rasch oder langsam nach einem Exponentialgesetz. Auf diese Anschauung wird später noch zurückzukommen sein.

III. Die Methode von Goldmann und Brodsky.

Die Arbeitsweise von GOLDMANN und BRODSKY gründet sich bekanntlich auf die Auffassung des BECQUEREL-Effekts als einer Art von HALLWACHS-Effekt; er ist sonach durch einen Photostrom und dessen Abhängigkeit vom Elektrodenpotential zu charakterisieren. Aber auch diejenigen Forscher, die diese „elektronische" Auffassung entschieden ablehnen, so z. B. VAN DIJK[2]), benutzen die GOLDMANN-BRODSKY-Methode zur Messung, obschon sie doch bei einem VOLTA-Effekt offenbar völlig unangebracht erscheinen muss.

Ohne zunächst auf die Theorie der genannten Forscher einzugehen, bemerken wir, dass GOLDMANN und BRODSKY die lichtelektrische Charakteristik, z. B. einer CuO-Elektrode, als Differenzkurve zweier Strompotentialkurven gewinnen. Die zu belichtende Elektrode wird zuerst im Dunkeln auf verschiedene Potentiale E_1, E_2, E_3, ... gebracht, wozu die polarisierenden Stromstärken i_1, i_2, i_3, ... erforderlich sind. Die Gesamtheit der so erhaltenen Wertepaare liefert die Kurve $(iE)_D$, die über ein gewisses mittleres Intervall

---

die Dunkelelektrode gänzlich verzichten, ohne die Resultate zu ändern. Eine ernste Schwierigkeit dieser Art besteht, im Gegensatz zur Auffassung von Herrn GHOSH, unseres Erachtens überhaupt nicht.

[1]) Mitunter erweist sich übrigens die Schnelligkeit des Abklingens abhängig von der Bestrahlungsdauer, nach kurzer Belichtung verschwand der Effekt nach Lichtabschluss rascher als nach genügend langer. Der Zustand im Elektrolyt ist auch danach nicht ohne weiteres bestimmend für das Potential der Elektrode in jedem Augenblick. [2]) VAN DIJK, Z. physikal. Chem. **120**, 282. 1926. **127**, 249. 1927.

annähernd geradlinig verläuft, aber bei sehr hohen und sehr niedrigen Potentialwerten umbiegt. Bestrahlt man nun, so sind zur Erzielung derselben Potentialwerte E_i andere polarisierende Stromstärken i'_1, i'_2, i'_3, ... notwendig und man erhält somit eine Kurve $(i'E)_L$, die der ersteren analog verläuft. Die Differenzkurve:

$$((i'_n - i_n), E) = (\Delta i, E)$$

ist die lichtelektrische Charakteristik, sie verläuft annähernd geradlinig in demjenigen Intervall, in welchem die Ausgangskurven es tun. Die Licht- und die Dunkelkurven eines einzigen Oxyds und darum deren Differenzkurve verlaufen ganz analog den Dunkelkurven zweier verschiedener Oxyde. Ob im Licht das Oxydgemisch der Elektrode bestehen bleibt oder in ein anderes übergeht, ist für die Existenz und Form der Charakteristik offenbar ganz gleichgültig.

Auch bei lichtempfindlichem Elektrolyt (Effekt II. Art) kann man derartige Charakteristiken aufnehmen, nur treten dann die Mängel schärfer zutage, die Lage der Charakteristik erweist sich abhängig vom inneren und äusseren Widerstand, dem Aufbau der Zelle usw.

In demjenigen Punkt der Charakteristik, der dem Schnittpunkt von $(iE)_D$ und $(i'E)_L$ entspricht, wird nun offenbar der Photostrom:

$$\Delta i = (i'_n - i_n) = 0$$

Direkt gemessen konnte dieser Punkt, das „lichtelektrische Potential" E_0, nicht werden, der zu $\Delta i = 0$ gehörige Potentialwert E_0 wurde vielmehr unter der Voraussetzung extrapoliert, dass die lichtelektrische Charakteristik geradlinig bis zum Schnitt mit der E-Achse verläuft.

Nun bemerkt man zunächst, dass beim lichtelektrischen Potential nur dann der Effekt der Strahlung wirklich verschwindend ist, wenn der innere Widerstand im Dunkeln und im Licht unverändert konstant ist, da E_0 ja eine Klemmspannung darstellt. Wir werden später zeigen, dass dies nicht der Fall ist.

Sodann scheinen GOLDMANN und BRODSKY völlig ausser acht gelassen zu haben, dass die Charakteristik nicht beim lichtelektrischen Potential endet, sondern dass auch z. B. bei CuO bei noch positiveren Potentialwerten der Effekt einfach sein Zeichen ändert. Die Elektrode müsste nun statt Elektronen abzugeben Elektronen einfangen[1]).

[1]) Bei $CuSO_4$-Lösungen an Platin konnten wir ebenfalls die Charakteristik über den Nullpunkt hinaus verfolgen und den Zeichenwechsel feststellen, Tantalelektroden geben grosse Negativeffekte usw.

Endlich ist die lichtelektrische Charakteristik keineswegs eine Invariante. In Schwermetallsalzlösungen, schwach sauren Lösungen usw. treten starke Abweichungen auf, obschon doch der Elektrolyt gerade bei Kupferoxyd und ähnlichen Elektroden eine nur sehr untergeordnete Rolle spielen sollte.

Wichtiger vielleicht als diese und ähnliche Bemerkungen ist aber die Tatsache, dass die Methode von GOLDMANN und BRODSKY überhaupt nur dann sinngemäss erscheint, wenn der Effekt wirklich in einer Art von HALLWACHS-Effekt besteht, also in einer Abspaltung von Elektronen. Diese Auffassung wird indessen in ihrer *ursprünglichen Form* wohl kaum mehr verteidigt[1]). Allgemein hat man sich — sei es in mehr oder weniger entschiedener Form — zu der Anschauung entschliessen müssen, dass bei der Belichtung Änderungen der Zusammensetzung der Elektrodenschicht oder der ihr unmittelbar anhaftenden Adsorptionsschicht statthaben, die in der beobachteten Potentialänderung zum Ausdruck kommen. Hiermit erscheint aber:

IV. Der Becquerel-Effekt als Volta-Effekt.

Dass die Einwände GOLDMANNS gegen diese (im weitesten Sinne) „chemische“ Auffassung des Effekts nicht stichhaltig sind, hat bereits G. TRÜMPLER[2]) gezeigt. Er weist unter anderem sehr richtig darauf hin, dass Dunkel- und Lichtpotential jederzeit durch einen VOLTA-Effekt gegeben sind. Reine Superposition einer Aufladung über das Dunkelpotential ist eben deswegen unmöglich, weil jede Zuführung oder Wegnahme von Ladungen notwendig eine Änderung der Zusammensetzung der Elektrodenschicht herbeiführen muss. Man kann sich lediglich fragen: „Ist die Änderung des im Dunkeln bestehenden VOLTA-Effekts die sekundäre Erscheinung, hervorgebracht durch primäre Aufnahme von Ladungen seitens der Elektrode, oder ist die Änderung des VOLTA-Effekts der primäre Vorgang.“

In jedem Falle besteht der der Messung zugängliche Effekt in der Differenz zweier VOLTA-Potentiale, die im Dunkel- und im Lichtpotential gegeben sind. Selbst wenn der Primärvorgang bei der Bestrahlung in einer Aufladung bestände, würde nur das Ergebnis von deren elektrochemischen Folgeprozessen, also die Änderung des Elek-

---

[1]) Auch nicht von CHR. WINTHER, siehe dessen I. Mitteilung: Z. physikal. Chem. **131**, 205. 1927. [2]) G. TRÜMPLER, Z. physikal. Chem. **90**, 385. 1915.

trodenpotentials bzw. der EMK, nicht aber der Photostrom, das geeignete Mass für den BECQUEREL-Effekt darstellen[1]).

Nun besteht der primäre photochemische Vorgang stets in einer Verlagerung oder Abspaltung von Elektronen des bestrahlten Moleküls. Es erscheint aber weder nötig bei jeder photochemischen Reaktion primär Ionisation anzunehmen, noch gerade zur Erklärung der BECQUEREL-Effekte I. wie II. Art lichtelektrische Elektronenabspaltung als Primärvorgang zu fordern. Hiermit soll keineswegs die Möglichkeit ausgeschlossen werden, dass bei manchen BECQUEREL-Effekten der Primärvorgang in lichtelektrischer Ionisation bestehen könnte, wie dies CHR. WINTHER[2]) neuerdings für die Effekte I. Art annimmt. Es ist aber unseres Erachtens auch in diesen Fällen zumindest nicht ausreichend erwiesen, dass primäre Elektronenauslösung vorliegt. So bildet insbesondere der von WINTHER hervorgehobene analoge Verlauf der Charakteristiken verschiedener Elektrodensubstanzen durchaus keine Stütze seiner Auffassung. Die Analogie ist zwar gar nicht zu übersehen, aber, wie bemerkt, auch nach der „rein chemischen" Auffassung nicht überraschend.

Darf man sonach jedenfalls den beobachtbaren BECQUEREL-Effekt I. wie II. Art als einen VOLTA-Effekt ansprechen, so ergibt sich zunächst, dass als Mass unseres Effekts lediglich die Änderung des Potentialsprungs an der zu belichtenden Elektrode, oder besser die Änderung der EMK der Kette:

Versuchselektrode | Versuchselektrolyt | unpolarisierbare Elektrode

beim Belichten in Betracht kommt. Dies gilt sowohl für die Effekte I. wie die II. Art, für die somit eine gemeinsame, einwandfreie und direkte Massgrösse definiert wäre.

V. Messmethoden, Anordnung.

a) Die einfachste. theoretisch einwandfreie Methode zur quantitativen Messung des BECQUEREL-Effekts besteht nach obigem in der Messung der EMK der Ketten: Elektrode | Elektrolyt | unpolarisierbare Elektrode, im Dunkel und Licht bei offener Kette. Praktisch ist eine quantitative Messung dieser Art aber, wie gezeigt, bei allen Effekten II. Art (Volumeffekten) unausführbar, und nicht mit wünschenswerter Sicherheit und jedenfalls nicht allgemein möglich bei denen I. Art (Oberflächeneffekt). Der Grund hierfür liegt wesentlich

[1]) Praktische Folgerungen für die Messmethodik hat Herr TRÜMPLER aus seinen Versuchen und Betrachtungen nicht gezogen. [2]) CHR. WINTHER, loc. cit.

in der mangelhaften und schlecht reproduzierbaren Einstellung der zu belichtenden Elektroden, besonders im Dunkeln. Das hierbei gemessene „natürliche Potential“ der Elektrode schwankt innerhalb ziemlich weiter Grenzen und ist jedenfalls nicht identisch mit dem wahren Dunkelpotential, das die Elektrode nach genügend langer Zeit und bei Abwesenheit aller Störung annehmen müsste, wie weiter unten noch gezeigt werden wird. Die Messung bei offener Kette kann daher im allgemeinen nur zur Orientierung über Richtung und Grössenordnung der Effekte benutzt werden.

b) Weit befriedigendere Ergebnisse lassen sich bereits bei Messungen an polarisierten Elektroden, also bei geschlossener Kette erzielen, wie sie prinzipiell bereits GOLDMANN und BRODSKY u. a. benutzen. Die von uns benutzte Anordnung gibt schematisch die Fig. 1 wieder.

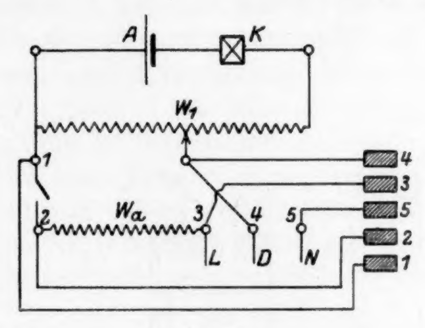


Fig. 1.

A ist ein Akkumulator, der über den Kommutator K und über den Abzweigwiderstand W_1 kurzgeschlossen ist ($W_1 = 650\,\Omega$). W_a ist ein fester Widerstand von 20000 Ω bis 2 Megohm, wir benutzten meist Löwe-Widerstände, wie sie für Radioapparate in den Handel gebracht werden. L, D und N sind die Licht-, Dunkel (unpolarisierbare) und Normalelektrode. Die Punkte 1 bis 5 sind jeweils durch dicke Drähte bzw. Litzen fest verbunden mit den auf einer Ebonitplatte montierten Kontaktklötzchen 1 bis 5, die je eine Bohrung tragen, in die zwei mit den Potentiometerklemmen verbundene Messingstöpsel genau passend eingesteckt werden können. Als Messinstrument diente ein FEUSSNER-Potentiometer von O. Wolff mit 15000 Ω Widerstand. Der Arbeitsstrom (1 Milliamp.) wurde durch einen vierdekadigen Kurbelrheostaten grob und durch einen Kohlerheostaten von P. J. Kipp & Zonen, Delft, fein eingestellt.

Ein hochempfindliches Z.-Galvanometer derselben Firma mit Quarzsuspension diente als Nullinstrument (Ampereempfindlichkeit 10^{-10}).

Mit dieser Anordnung sind alle irgendwie interessierenden Grössen zu messen, so erhält man zwischen:

1 und 4 die abgezweigte polarisierende Spannung $E p$, 1 bis 2 ist hierbei geöffnet;

3 und 4 die Klemmspannung bzw. wenn 1 bis 2 unterbrochen ist, die EMK der zu messenden Kette;

3 und 5 das Potential der Licht- und

4 und 5 das Potential der Dunkelelektrode und endlich

2 und 3 den Spannungsabfall über W_a und damit den Strom im Gesamtstromkreis, also eventuell auch den Photostrom.

Den Aufbau der Zellen zeigt schematisch die Fig. 2.

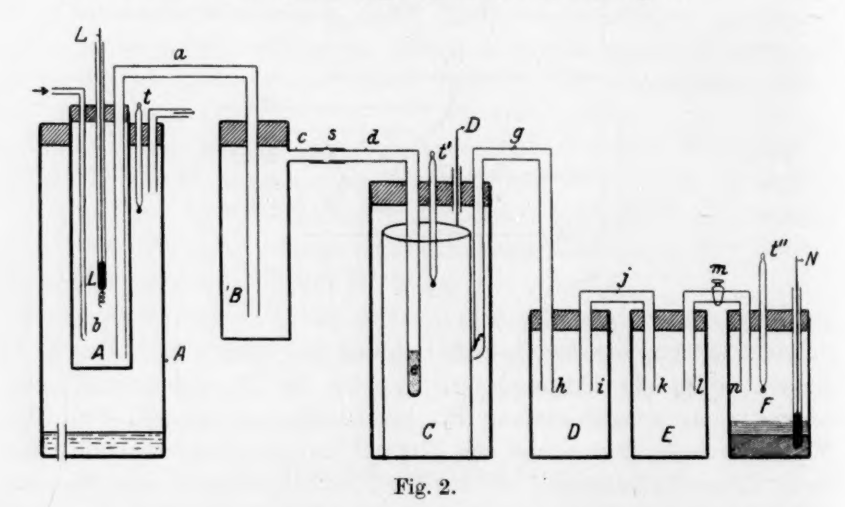


Fig. 2.

Die zu belichtende Elektrode L befindet sich in dem Quarzrohr A, das in dem wasserdurchflossenen Quarzmantel A' eingesetzt ist. Die Temperatur des Wassermantels wird am Thermometer t abgelesen und durch Temperierung und Regulierung des Wasserstroms vor Eintritt in den Mantel konstant gehalten. Bei b tritt das vorher gereinigte Rührgas ein, der Elektrolytheber a verbindet das Belichtungsgefäss mit einem Zwischengefäss (Diffusionsschutz), dessen Ansatzrohr c mittels des Hebers d mit der unpolarisierbaren Elektrode D im Gefäss C verbindet. Als unpolarisierbare Elektrode diente entweder ein Blei-

zylinder in nahezu gesättigter $Pb(NO_3)_2$ oder Quecksilber in $Hg(NO_3)_2$-Lösung. Die Temperatur in C kann am Thermometer t' abgelesen werden. Durch den Heber g steht C über die Zwischengefässe D und E in Verbindung mit der Normalkalomelelektrode F, deren Temperatur t'' gibt.

A und B enthalten denselben Elektrolyt, d enthält bei e eine Schicht mit KNO_3 gesättigten Agargels und darüber den gleichen Elektrolyt wie B, g ist mit demselben Gel gefüllt. Das Einschalten der Gelheber verhindert Überhebern von Lösung und die Bildung von Niederschlägen, die bei direkter Berührung der Blei- oder Quecksilbernitratlösung mit der zu untersuchenden öfters gebildet werden würden. Die Anordnung der Heber d und g wurde natürlich so getroffen, dass die Normalelektrode direkt an der Dunkelelektrode, aber ausserhalb der Strombahn Licht-Dunkelelektrode eingeschaltet war. D enthielt konzentrierte KNO_3-Lösung, E war $^1/_{10}$ norm. KCl gesättigt mit $HgCl$. Heber J war links mit KNO_3, rechts mit KCl-Gel gefüllt. Der Hahn bei m blieb stets geschlossen. Wir überzeugten uns überdies durch zeitweise wiederholte Versuche, dass die Messung der Einzelpotentiale in unserer Anordnung genau stimmende Werte lieferte und keinerlei schädliche Diffusionen auftraten. Für jede Versuchsreihe mussten natürlich die Gelheber a und d neu beschickt werden.

Als Lichtelektrode L können je nach der Art der Untersuchung Oxyd-, Sulfid- usw. oder aber Platinelektroden benutzt werden. Im letzteren Falle (also bei den hier hauptsächlich gemessenen Effekten II. Art) benutzten wir Platindrähte von 0·4 mm Dicke, die sorgfältig in Glasröhrchen eingeschmolzen wurden und deren etwa 40 mm langer, in die Lösung tauchender Teil spiralig aufgerollt wurde. Sie wurden mit kochender Bichromat-Schwefelsäure gereinigt, mehrfach mit reinem Wasser ausgekocht in Ferri-Ferrolösung gestellt und vor dem Gebrauch nochmals gründlich gespült.

Als Lichtquelle diente eine Quarzlampe (Analysenlampe von W. Heraeus, Hanau), die mit 2·75 Amp. bei 220 Volt brannte. Die Stromstärke wurde durch ein Amperemeter kontrolliert. Der Abstand zwischen Lampenkörper und der Vorderwand von A' betrug 10 cm.

Die Messtemperatur in A wurde auf 15° C gehalten.

Über die Reinheit der benutzten Salze, des Rührgases und Wassers gilt, soweit im folgenden nichts besonderes bemerkt ist, das früher Mitgeteilte.

VI. Allgemeine Bemerkungen über die Messung an polarisierten Elektroden.

Die Ketten:

Platin | Elektrolyt I | Elektrolyt II | Platin

und, wenn auch in entsprechend viel minderem Masse:

Platin | Elektrolyt I | $Pb(NO_3)_2$ aq | Pb bzw. $Hg(NO_3)_2$ aq | Hg

und

CuO | Elektrolyt I | $Pb(NO_3)_2$ aq | Pb bzw. $Hg(NO_3)_2$ aq | Hg

sind stark polarisierbar. Die Polarisierbarkeit hängt naturgemäss ganz von der besonderen Anordnung der Ketten, Elektrode und Elektrolyt ab. Schliessen wir also eine derartige Kette, mit der EMK im Dunkeln E_d und dem inneren Widerstand W_i über einen äusseren Widerstand W_a, dann sinkt E_d mit abnehmendem Stromkreiswiderstand $W = W_i + W_a$ mehr oder weniger rasch ab, zufolge Ausbildung einer gegenelektromotorischen Polarisationskraft E', es wird $E = f(W)$.

Andererseits ist die Klemmenspannung unserer Kette stets gegeben durch die Beziehung:

$$K_D = E_D \frac{W_a}{W_i + W_a} = E_D \frac{W_a}{W}.$$

Ist unsere Kette also polarisierbar, so ist K_D nicht nur vom Verhältnis $\frac{W_a}{W}$ abhängig, sondern überdies noch von W und somit:

$$K_D = f\left(W, \frac{W_a}{W}\right).$$

Bei bekanntem W_a und W_i ist also durch Messung von K_D die EMK E nur dann zu berechnen, wenn $f(W)$ bekannt ist, das seinerseits von Fall zu Fall wechselt. Eine einfache Ermittlung von E aus Klemmspannungsmessungen, wie sie ja beim Arbeiten mit polarisierten Elektroden allein ausgeführt werden können, ist also nur möglich, wenn die Bedingungen so gewählt werden, dass die Kette sich praktisch wie eine unpolarisierbare verhält. Das ist bei unseren Ketten nur zu erzielen bei genügend grossem äusserem Widerstand[1]).

[1]) Die von der Anordnung abhängige Polarisierbarkeit von Farbstoff- und Uranylsalzketten hat bereits G. TRÜMPLER (loc. cit.) nachgewiesen. Eingehende Untersuchungen über die Polarisierbarkeit von $CuSO_4$-Ketten im Dunkeln und im Lichte und die Abweichung ihres Verhaltens gegenüber dem praktisch unpolarisierbarer Ketten hat der eine von uns (H.) ausgeführt (siehe hierzu S. B. HOOGHOUDT, Proefschrift, Groningen 1928).

Je höher W_a genommen wird, desto genauer richtig das Resultat, oberhalb bestimmter Werte von W_a wird der Fehler aber sehr klein.

Vergleichende Untersuchungen haben gelehrt, dass die CuO-Ketten — wie übrigens zu erwarten war — wesentlich weniger stark polarisierbar sind, als Ketten mit lichtempfindlichem Elektrolyt. Der Stromkreiswiderstand, und daher W_a, kann also bei ersteren ohne Schaden sehr viel geringer gehalten werden, als bei Ketten der letzteren Art, und dasselbe dürfte bei den meisten, wenn nicht allen Ketten mit lichtempfindlicher Elektrode gelten. Der BECQUEREL-Effekt I. Art (Oberflächeneffekt) ist daher in gewisser Hinsicht bequemer zu messen als derjenige II. Art[1]).

Bei den im folgenden behandelten Ketten II. Art musste W_a mindestens 200000 Ω betragen. Da W_1 im ganzen 612 Ω war, lag somit der gesamte Spannungsabfall ausserhalb der Zelle, bis auf höchstens 0·1 %, über W_a und kann W_1 stets vernachlässigt werden. Bezeichnet Ep die abgezweigte polarisierende Spannung, E_a den Spannungsabfall über W_a und K die Klemmenspannung der Zelle, so gilt also:

$$E_p = E_a + K. \tag{1}$$

Im Stromkreis superponieren sich polarisierende Spannung E_p und EMK der Kette E. Verhält sich die Kette praktisch wie ein unpolarisierbares Element, so wird ein Strom fliessen, der gleich der algebraischen Summe derjenigen ist, die jede der beiden genannten EMK für sich erzeugen würde, also

$$I_D = \frac{E_p}{W_a + W_i} - \frac{E}{W_a + W_i} = \frac{E_p - E}{W_a + W_i} \tag{2}$$

wobei E konstant und charakteristisch für die Kette ist. Aus (2) folgt[2]):

$$E = -\frac{E_a(W_a + W_i)}{W_a} + E_p = E_p - E_a\left(1 + \frac{W_i}{W_a}\right) \tag{3}$$

und für $E_p = 0$:

$$E = -\frac{E_a(W_a + W_i)}{W_a} = K\frac{(W_a + W_i)}{W_a}. \tag{4}$$

Entsprechende Gleichungen gelten bei Bestrahlung, nur sind dann für E, K, E_a und W_i die im Licht auftretenden statt der Dunkel-

[1]) Vgl. die zitierte Dissertation von S. B. HOOGHOUDT.

[2]) Da nämlich $I = \frac{E_a}{W_a}$.

grössen einzusetzen, W_a ist natürlich unverändert, man erhält für den Strom im Licht also eine mit (2) analoge Gleichung[1]).

Aus den Gleichungen (4) für den Dunkel- und Lichtzustand erhält man bei bekannten E_a, E_p bzw. E_a, K und $\frac{W_i}{W_a}$ die EMK der Kette im Dunkel und im Licht. E_p, E_a usw. sind direkt zu messen, dagegen muss $\frac{W_i}{W_a}$ in besonderer Weise ermittelt werden.

Bei der geschilderten Anordnung stellt W_i, das man natürlich möglichst klein machen wird, stets einen sehr grossen Gleichstromwiderstand dar. Man muss daher W_a entsprechend gross wählen, einmal um die praktische Unpolarisierbarkeit der Kette zu sichern, sodann aber, um zu erreichen, dass die Klemmenspannung ein nicht zu kleiner Teil der EMK wird, was aus rein rechnerischen Gründen zu grossen Fehlern in E führen würde. Am besten wird W_a 5- bis 10mal so gross als W_i gewählt.

Durch passende Wahl von E_p kann nun, wenigstens — wie wir sehen werden — bei einer Reihe von Elektrolyten das Potential der zu belichtenden Elektrode beliebig und innerhalb gewisser Grenzen in proportionalem Mass geregelt werden. E_p verteilt sich nämlich auf die Widerstände W_a und W_i im Verhältnis $\frac{W_a}{W_i}$, und wenn W_i konstant und unabhängig von E_p ist, so wird jeweils derselbe Bruchteil von E_p an den Zellklemmen liegen. Dieser Teil von E_p bewirkt dann eine ihm gleiche Potentialänderung der Lichtelektrode allein, da ja die Dunkelelektrode unpolarisierbar ist. Unter der Voraussetzung, dass W_a und W_i konstant und voneinander unabhängig sind, und dass ferner die EMK unserer Kette E konstant ist, kann man $\frac{W_a}{W_i}$ leicht in folgender Weise bestimmen.

Es seien E_{pi} und E_{pj} zwei verschiedene polarisierende Spannungen, K_i und K_j die zugehörigen Klemmspannungen (bzw. Potentiale der *Pt*-Elektrode), dann gilt offenbar:

$$\frac{E_{pj} - E_{pi}}{K_j - K_i} = \frac{W_a + W_i}{W_i} = 1 + \frac{W_a}{W_i} \qquad (5)$$

[1]) Eine angelegte Spannung wird im folgenden positiv gerechnet, wenn sie das Potential der zu belichtenden Elektrode (gegen norm. Kalomel) erhöht, negativ, wenn sie es erniedrigt. Positiv ist diejenige Stromrichtung, die eine angelegte positive Spannung an und für sich erzeugen würde. Die EMK wird als positiv angenommen, wenn das Potential der Lichtelektrode positiv gegen das der Dunkelelektrode ist.

unabhängig von der vorerst unbekannten EMK der Kette E. Änderung von E auf $E + \Delta E$ bei konstantem $\frac{W_a}{W_i}$ lässt $\frac{E_{p_j} - E_{p_i}}{K_j - K_i}$ unverändert, und umgekehrt wird E von einer Änderung des Verhältnisses $\frac{W_a}{W_i}$ nicht berührt.

Der Bruchteil von E_p, der auf W_i entfällt, also die Potentialänderung der Lichtelektrode pro 100 Millivolt Änderung von E_p, heisse der **Polarisationsanstieg**. Er besitzt im Dunkeln einen anderen Wert als im Licht, und zwar ist:

$$\left(\frac{W_a}{W_i'}\right) \text{Licht} > \left(\frac{W_a}{W_i}\right) \text{Dunkel},$$

da W_i im Licht kleiner wird. Die Wirkung der Bestrahlung ist also eine doppelte, einmal ändert sich E sehr erheblich, andererseits wird W_i, wenn auch verhältnismässig nicht sehr stark, verändert.

Man erkennt hieraus, dass die Änderung der Klemmspannung der Kette bei Bestrahlung an sich nichts über die Vorgänge in der Zelle lehren kann. Denn sie ist abhängig von E_p, E und $\frac{W_a}{W_i}$, welch letztere beide im Licht andere Werte annehmen. Nun ist $\Delta \frac{W_a}{W_i}$ stets positiv, ΔE positiv oder negativ. Man kann leicht die Bedingungen angeben, unter denen die Klemmspannung K bei Bestrahlung konstant bleibt, obschon sowohl E als $\frac{W_a}{W_i}$ sich ändern. Es sind gegeben der Dunkelstrom durch

$$I_D = \frac{1}{W_i + W_a}(E_p - E),$$

der Photostrom durch

$$I_L = \frac{1}{W_i' + W_a}(E_p - E'),$$

soll $I_D = I_L$ sein, so muss:

$$\frac{E_p - E}{W_i + W_a} = \frac{E_p - E'}{W_i' + W_a}$$

sein, durch Vereinfachung kommt, wenn:

$$(E - E') = \Delta E, \; (W_i' - W_i) = \Delta i$$

gesetzt wird:

$$\frac{\Delta W_i}{\Delta E} = \frac{W_a + W_i}{E_p - E}. \tag{6}$$

Ist ΔE negativ, so muss $E_p < E$, ist es positiv $E_p > E$ sein, damit I und K konstant bleiben. Beim „lichtelektrischen Potential“ GOLDMANNS ist die Bedingung (6) erfüllt, der Effekt verschwindet aber keineswegs, ΔE und ΔW_i haben dieselben von Null verschiedenen Werte wie bei jedem anderen Elektrodenpotential.

Bei der Ausführung der Messungen sind selbstredend allzu hohe positive oder negative Polarisationen der Platinelektrode zu vermeiden. Das zulässige E_p-Intervall, das im Licht etwas weiter ist als im Dunkeln, wird begrenzt durch Gebiete von inkonstantem $\frac{W_a}{W_i}$, innerhalb derer man sich den Zersetzungsspannungen nähert. Zu hohe E_p-Werte sind durch passende Wahl der unpolarisierbaren Elektrode zu vermeiden. Die Ausführung der Versuche verläuft folgendermassen:

Nach sorgfältiger Zusammenstellung der Kette wird eine passende Spannung $E_p = a$ angelegt, mit N_2 gerührt und abgewartet, bis das Platinpotential konstant ist, was einige Stunden erfordert (I. Einstellung). Ändert man nun E_p um 100, 200 usw. Millivolt, so muss das Elektrodenpotential prompt folgen und bei Zurückkehr auf $E_p = a$ direkt auf den ersten Wert zurückgehen. Nun misst man bei einer Reihe von E_p-Werten (a, $a + 100$, $a + 200$, $a - 100$ usw.) das Potential der Lichtelektrode und den Spannungsabfall über W_a (II. Einstellung). Zur Kontrolle ändert man W_a zu W'_a, W''_a und führt dieselben Messungen aus, um sich endlich davon zu überzeugen, dass bei Rückkehr zu W_a die Potentialwerte reproduzierbar sind. Polarisation und Messung werden fortgesetzt, bis keine Abweichungen von mehr als höchstens 0·5 bis 1 Millivolt auftraten, was gewöhnlich nach höchstens 6 Stunden im ganzen, meist weit eher, erreicht war.

Öffnet man jetzt den Stromkreis, so zeigt die Platinelektrode nun auch noch ein konstantes Potential, das aber weit von demjenigen Wert abweichen kann, den die Elektrode ohne vorherige Polarisation[1]) annahm. So erhielten wir früher bei offener Kette und Stickstoffrührung in 1 norm. $CuSO_4$-Lösung stets etwa $+0·350$ gegen 1 norm. Kalomel, und dieses Potential änderte sich innerhalb 20 bis 30 Minuten kaum merklich. Nach Polarisation bis zur Konstanz in der geschilderten Weise zeigte die Elektrode dagegen stets $+0·137$ Volt. Nun sind derartige Unterschiede von über 0·200 Volt zwar bei verdünnteren

[1]) Siehe I. Mitteilung.

$CuSO_4$-Lösungen und vielen anderen Elektrolyten nicht festzustellen, mitunter sind die Potentiale mit und ohne Polarisation selbst nahe gleich, man erkennt aber, zu welchen Irrtümern die Messung bei offener Kette führen kann.

Dieselben Messungen wie im Dunkeln werden nun bei bestrahlter Elektrode ausgeführt. Die Elektrodenpotentiale werden dabei rascher konstant und erweisen sich als unabhängig von der Bestrahlungsdauer[1]), trotz hoher Intensität. Auch diese Messungen werden entsprechend kontrolliert.

Die I. Einstellung (siehe oben) erfordert stets einige Stunden, die II. Einstellung ist bei manchen Elektrolyten sehr rasch zu erreichen und die Elektrode folgt, einmal konstant, prompt den Änderungen von E_p ($CuSO_4$, $CuCl_2$, UO_2SO_4, UO_2Cl_2 und andere). Dann ist die Messung glatt und verhältnismässig schnell ausführbar. Bei anderen Elektrolyten, leider gerade den einfachsten, ist dies nicht der Fall. Schon in $CdSO_4$, erst recht aber in HCl, KCl, K_2SO_4 usw., erfordert die zweite Einstellung so lange Zeit, dass die Messung aus praktischen Gründen kaum möglich erscheint.

VI. Messungsergebnisse an Kupfer- und Uranylsalzen.

Nach der geschilderten Methode haben wir zunächst Messungen an Kupfer- und Uranylsalzen ausführen können. Über die benutzten Präparate ist im einzelnen noch folgendes zu bemerken:

$CuSO_4$. Das reine Handelspräparat wurde zweimal aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und auf möglichst feinkristallinische Ausscheidung geachtet.

$CuCl_2$ war ein Präparat von Kahlbaum „zur Analyse". Das umkristallisierte Salz enthält noch etwas Salzsäure, es wurde deshalb durch Erhitzen in das wasserfreie Salz übergeführt, in Wasser gelöst und von einer geringen Menge Unlöslichem abfiltriert.

Uranylsulfat, UO_2SO_4, von Kahlbaum erwies sich als genügend rein.

UO_2Cl_2 wurde nach der Vorschrift von C. Dittrich[2]) aus reiner Uransäure $UO_2(OH)_2$ bereitet. Als einzige Verunreinigungen des erhaltenen Salzes können noch Spuren von Salzsäure in Betracht kommen. Die bei der Bereitung erforderliche Salpetersäure wurde durch Vakuumdestillation gereinigt, die Salzsäure durch Einleiten von

[1]) Es treten also keine Ermüdungen, Polarisationen usw. auf, wie sie Goldmann u. a. besonders bei Farbstofflösungen fanden. Über Messungen an Farbstofflösungen siehe weiter unten.

[2]) C. Dittrich, Diss., Leipzig 1899.

HCl in Leitfähigkeitswasser dargestellt. Das Verhältnis von $Cl_2:UO_2$ wurde analytisch zu 1·022 bis 1·038 gefunden (1·000). Basisches Uransalz ist danach jedenfalls nicht anwesend.

Tabelle 1. Vollständiges Beispiel einer Messungsreihe. Elektrolyt 0·01 norm. $CuSO_4$. Lichtelektrode blanker Platindraht. Unpolarisierbare Elektrode: $Pb/Pb(NO_3)_2$, deren Potential bei 21·4° C gegen die 1 norm. Kalomelelektrode = —0·4357 betrug. Temperatur der Lichtelektrode 15° C.

E_p	e_D	Δe_D	e_L	Δe_L	$e_L - e_D$	W_a	E_{a_D}	E_{a_L}	E_D	E_L	π	E_c
+700	+117	60	+ 77	52	—40	$4 \cdot 10^5$	+147·3	+187·3	—	—	—	+868
+500	+ 57	58	+ 25	52	—32	$4 \cdot 10^5$	+ 7·3	+ 39·3	—	+446·9	—	+635
+300	— 1	58	— 27	52	—26	$4 \cdot 10^5$	—134·7	—108·7	+489·7	+446·9	—42·8	+410
+100	— 59	56	— 79	51·5	—20	$4 \cdot 10^5$	—276·7	—256·7	+489·7	+446·9	—42·8	+182
—100	—115	56	—130·5	51·5	—15·5	$4 \cdot 10^5$	—420·7	—405·2	+487·2	+446·3	—40·9	—
—300	—171	56	—182	52	—11	$4 \cdot 10^5$	—564·7	—553·7	+484·6	+446·3	—38·3	—253
—500	—227		—234		— 7	$4 \cdot 10^5$	—708·7	—701·7	—	mittel	—41·2	—472
—500	—402	91·5	—376	81	+26	$2 \cdot 10^5$	—533·7	—559·7	+483·8	+443·8	—40·0	—564
—300	—310·9	91·5	—295	82	+15·5	$2 \cdot 10^5$	—425·2	—440·7	+484·5	+444·6	—39·9	—334
—100	—219	92·0	—213	81	+ 6	$2 \cdot 10^5$	—316·7	—322·7	+485·2	+442·4	—42·8	—110
+100	—127	92·0	—132	81	— 5	$2 \cdot 10^5$	—208·7	—203·7	+486·2	+442·4	—43·8	+119
+300	— 35	93·0	— 51	81	—16	$2 \cdot 10^5$	—100·7	— 84·7	—	+442·4	—	+347
+600	+ 58	92	+ 30	81	—28	$2 \cdot 10^5$	+ 6·3	+ 34·3	—	mittel	—41·6	+577
+700	+150		+111		—39	$2 \cdot 10^5$	+114·3	+153·3	—	—	—	+802

Bei Öffnung der Kette zeigt die Lichtelektrode das Potential +0·007, während bei geschlossener Kette errechnet wird: (0·4447 — 0·4357) = +0·009 Volt.

Tabelle 2. Vollständiges Beispiel einer Messungsreihe. Elektrolyt 0·5 norm. UO_2SO_4. Lichtelektrode: blanker Platindraht. Unpolarisierbare Elektrode: $Pb/Pb(NO_3)_2$, deren Potential gegen die 1 norm. Kalomelelektrode bei 19·5° C = —0·422 betrug. Temperatur der Lichtelektrode 15° C.

E_p	e_D	Δe_D	e_L	Δe_L	$e_L - e_D$	W_a	E_{a_D}	E_{a_L}	E_D	E_L	π
—100	— 17·0	46·5	—217·0	43·0	—200·0	$4 \cdot 10^5$	—505·0	—305·0			
0	+ 29·5	47·0	—174·0	43·0	—203·5	$4 \cdot 10^5$	—451·0	—248·0	+847·9	+435·1	—412·8
+100	+ 76·5	94·5	—131·0	86·0	—207·5	$4 \cdot 10^5$	—398·5	—191·0	+853·6	+435·1	—418·5
+300	+171·0	93·5	— 45·0	86·0	—216·0	$4 \cdot 10^5$	—293·0	— 77·0	+851·9	+435·1	—416·8
+500	+264·5		+ 41·0		—223·5	$4 \cdot 10^5$	—186·5	+ 37·0	—	mittel	—416·0
+500	+206·0	127·0	+ 53·0	120·5	—153·0	$2 \cdot 10^5$	—128·0	+ 25			
+300	+ 79·0	126·0	— 67·5	119·5	—146·5	$2 \cdot 10^5$	—201·0	— 54·5	+843·2	+433·3	—409·9
+100	— 47·0	63·0	—187·0	59·5	—140·0	$2 \cdot 10^5$	—275·0	—135·0	+843·2	+434·3	—408·9
0	—110·0		—246·5		—136·5	$2 \cdot 10^5$	—312·0	—175·5	+846·9	+436·2	—410·7
										mittel	—409·8

Man beachte die Vorzeichen E_{a_D} und E_{a_L}.

Tabelle 3.

Elektrolyt	Normalität	Dunkelelektrode	$W_a \cdot 10^{-5}$	π	Lichtart	Bemerkungen
$CuSO_4$	1·0	$Pb/Pb(NO_3)_2$	2—4	— 60	—	Einstellung sehr gut
$CuSO_4$	0·1		2—4	— 69	Heraeuslampe, 10 cm Abstand	
$CuSO_4$	0·01		2—4	— 45·6		
$CuSO_4$	1·0		13—33	— 73·5		
$CuSO_4$	0·1		13—53	— 90·9		
$CuSO_4$	0·01		33—82	—115·0		
$CuSO_4 + 0{\cdot}12\ N/H_2SO_4$	1·0		2—4	— 45·6		Einstellung etwas minder gut
$CuSO_4 + 0{\cdot}12\ N/H_2SO_4$	0·1		2—32	— 74·3		
$CuSO_4 + 0{\cdot}12\ N/H_2SO_4$	0·01		4—32	— 59·7		
$CuCl_2$	1·0	$Hg/Hg(NO_3)_2$ oder $Pb/Pb(NO_3)_2$	1—13	— 43·5		Alte Lösungen
$CuCl_2 + 0{\cdot}104\ N/HCl$	1·0		1—13	— 22·1		
$CuCl_2$	0·1		3—33	— 56·5		
$CuCl_2$	0·01		3—33	— 69·7		
UO_2SO_4	0·5	$Pb/Pb(NO_3)_2$ oder $Hg/Hg(NO_3)_2$	2—4 und 32	—406·7	Dieselbe mit Glasfilter	Einstellung sehr gut
UO_2SO_4	0·1			—445·0		
UO_2SO_4	0·02			—454·6		
UO_2SO_4	0·01			—441·2		
UO_2SO_4	0·5			—413·6	Dieselbe ohne Glasfilter	
UO_2SO_4	0·1			—453·4		
UO_2SO_4	0·05			—478·0		
UO_2SO_4	0·02			—467·6		
UO_2SO_4	0·01			—465·6		
UO_2SO_4 in $0{\cdot}604\ N/H_2SO_4$	0·5	$Hg/Hg(NO_3)_2$	4—82	—301·9	*Hg*-Lampe mit Glasfilter	
UO_2SO_4 in $0{\cdot}604\ N/H_2SO_4$	0·1			—402·1		
UO_2SO_4 in $0{\cdot}604\ N/H_2SO_4$	0·02			—358·0		
UO_2SO_4 in $0{\cdot}604\ N/H_2SO_4$	0·5			—327·5	Ohne Glasfilter	
UO_2SO_4 in $0{\cdot}604\ N/H_2SO_4$	0·1			—411·3		
UO_2SO_4 in $0{\cdot}604\ N/H_2SO_4$	0·02			—372·1		
UO_2Cl_2	0·5	$Hg/Hg(NO_3)_2$	3—13	—394·2	Mit Glasfilter	
UO_2Cl_2	0·05		13—53	—456·9		
UO_2Cl_2	0·01		53—82	—414·5		
UO_2Cl_2	0·5		3—13	—420·3	Ohne Glasfilter	
UO_2Cl_2	0·05		13—53	—499·4		
UO_2Cl_2	0·05		53—82	—491·0		
UO_2Cl_2 in $0{\cdot}1037\ N/HCl$	0·5		13—53	—306·4	Mit Glasfilter	
UO_2Cl_2 in $0{\cdot}1037\ N/HCl$	0·5		13—53	—382·7	Ohne „	

Die Tabellen 1 und 2 geben zwei der zahlreichen ausgeführten Messungsreihen ausführlich als Beispiele, Tabelle 3 gibt eine Übersicht der Mittelwerte sämtlicher Messungsreihen[1]). Bei der in Tabelle 1 ge-

[1]) Das weitere ausführliche Zahlenmaterial siehe bei S. B. HOOGHOUDT, Dissertation, Groningen 1928.

gebenen Messung war W_a noch zu klein, die Δ-EMK-Werte wurden demzufolge zu niedrig gefunden, die Tabelle zeigt aber sehr schön, dass der Δ-EMK-Wert unabhängig ist vom Vorzeichen der Potentialänderung, die beim Belichten auftritt. In den Tabellen bedeuten:

E_p = die angelegte polarisierende Spannung;

e_D und e_L = die Potentiale der zu belichtenden Elektrode im Dunkeln bzw im Licht;

Δe_D und Δe_L = den Polarisationsanstieg derselben Elektrode im Dunkeln und im Licht;

$e_L - e_D$ = die Potentialänderung dieser Elektrode bei Bestrahlung;

E_{aD} und E_{aL} = die Spannungsdifferenz an den Enden des festen äusseren Widerstands W_a im Dunkeln bzw. im Licht;

E_D und E_L = die EMK der untersuchten Kette im Dunkeln und im Licht;

π = die als Differenz beider gefundene Becquerel-EMK;

E_c = den Wert, auf den E_a gebracht werden muss, um die belichtete Elektrode auf ihrem Dunkelpotential zu halten.

Die Spannungswerte sind in Millivolt, die Potentiale gegen die normale Kalomelelektrode, die Widerstände in Ohm angegeben.

Zur Beurteilung der mitgeteilten Ergebnisse sei zunächst bemerkt, dass die gefundenen π-Werte, nach dem im vorigen Abschnitt Mitgeteilten, um so fehlerfreier sind, je grösser ceteris paribus W_a gewählt wurde. Wir überzeugten uns jeweils davon, dass eine weitere Erhöhung von W_a das Resultat nicht mehr merklich beeinflusste. Die nach vorangehender Polarisation, wie beschrieben, an offener Kette, also bei $W_a = \infty$, gemessenen π-Werte stimmen dann mit den an geschlossener erhaltenen überein. Im einzelnen ist ferner zu bemerken:

Kupfersulfat. Zusatz von Schwefelsäure macht die Einstellung im Dunkeln allgemein etwas minder gut, sie wird um so langsamer, je mehr Säure zugesetzt wird. Im Licht bleibt die Einstellung sehr gut.

Kupferchlorid. Auch hier wird die an sich vorzügliche Einstellung der Elektrode durch Salzsäurezusatz etwas beeinträchtigt. Wichtiger ist, dass in $CuCl_2$-Lösung der Effekt mit dem Alter der Lösung anstieg. Hydrolyse scheint nicht die einzige Ursache hierfür zu sein, denn das

Zeitphänomen trat auch in salzsäurehaltigen Lösungen auf. Unsere Tabellen geben die höchsten gefundenen π-Werte.

Uranylsulfat und -chlorid waren vorzüglich zu messen, der Einfluss der freien Säure liegt in gleicher Richtung wie bei den Kupfersalzen. Wir haben hier die Messungen durchweg einmal bei Bestrahlung mit direktem Licht der Heraeus-Lampe, andererseits bei Einschaltung einer 3 mm dicken Spiegelglasplatte ausgeführt (bei unverändertem Lampenabstand). Der Einfluss des Glasfilters ist, wie man erkennt, so gering, dass er wesentlich auf die Verminderung der Intensität durch Reflexion und Absorption zurückgeführt werden kann. Da im langwelligen Ultraviolett und im Sichtbaren lediglich das Kation $(UO_2)^{\cdot\cdot}$ absorbiert, werden auch in Uranylchlorid und -sulfat fast gleiche Effektwerte gemessen. Beide Ergebnisse stimmen vorzüglich mit der bereits von Trümpler geäusserten Auffassung des Uranylions als lichtempfindlichen Bestandteil überein.

Weniger hervorstechend ist der Einfluss des Kations bei den Kupfersalzen. Vermutlich ist hier auch die Anwesenheit von Komplexionen von ausschlaggebender Bedeutung für die Grösse des Effekts. Dies scheint auch der Einfluss der Verdünnung zu lehren. Während bei den besten Messungen an Kupfersulfat der Effekt mit zunehmender Verdünnung nicht unerheblich, und zwar logarithmisch ansteigt, findet man bei Kupferchlorid und den Uranylsalzen, sowie bei sauren Kupfersulfatlösungen ein Maximum bei etwa 0·1 norm. Lösung. Wenn der Becquerel-Effekt in Elektrolyten nicht an sich komplex ist, so ist eine derartige Veränderlichkeit mit der Konzentration am ehesten durch Zerfall von Komplexionen bei wachsender Verdünnung zu erklären. Besitzen mindestens zwei der anwesenden Arten von Kationen verschieden gerichtete Effekte, so kann ein Maximum des Effekts leicht auftreten. Das Material ist aber noch zu gering, um eingehendere Diskussion zu erlauben.

VII. Besprechung der Ergebnisse.

Die mitgeteilten Versuchsergebnisse zeigen, dass die als Massgrösse des Becquerel-Effekts eingeführte Spannungsdifferenz π nach der geschilderten Methode wenigstens in einer Reihe von Fällen exakt messbar ist. Im Einklang mit den theoretischen Betrachtungen der einleitenden Abschnitte ergibt sich dabei, dass diese Differenz der EMK unserer Versuchszellen im Licht und im Dunkel merklich nur von dem benutzten Elektrolyt, der Temperatur und der Intensität

und Wellenlänge der benutzten Strahlung abhängig ist. Elektrodenform und -grösse, die Grösse des bestrahlten Volumens (unter konstanten optischen Bedingungen) und die Bestrahlungsdauer sind ohne Einfluss. π ist ferner unabhängig von der Art der unpolarisierbaren (Dunkel-) Elektrode, der angelegten Polarisationsspannung und — innerhalb der vorausgesehenen Grenzen — vom inneren und äusseren Widerstand der Kette. Das gewählte Mass des Effekts hat sich somit auch experimentell bewährt und kann, da unsere Methode gleichermassen bei Effekten I. wie II. Art anwendbar ist, in beiden Fällen benutzt werden.

Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass bei Kenntnis von π, also der EMK einer betrachteten Zelle im Licht und im Dunkel, alle elektrischen Grössen im Stromkreis berechnet werden können. Insbesondere ist auch der Verlauf jeder Art von lichtelektrischen Charakteristiken[1]) zu errechnen, und zwar wiederum bei Effekten der

[1]) Die Goldmann-Brodskysche lichtelektrische Charakteristik wurde bereits erwähnt. Es möge darauf hingewiesen werden, dass sie weder die einzig mögliche, noch auch die praktisch am einfachsten zu messende ist. Es genügt hier, einige Arten von lichtelektrischen Charakteristiken zusammenzustellen:

1. Goldmann und Brodsky benutzen hauptsächlich Stromspannungscharakteristiken. Die zu belichtende Elektrode wird durch Anlegen der Spannung E_p auf das Potential V gebracht, hierbei fliesst im Stromkreis der Strom i. Um die Elektrode im Licht auf V zu halten, muss E_p auf $E'_p = E + \Delta E_p$ gebracht werden, wobei i sich zu $i' = i + \Delta i$ ändert. Δi wird als Ordinate gegen die bezüglichen V-Werte als Abszisse aufgetragen ($\Delta i/V$-Linie).

2. Statt dessen kann man auch direkt ΔE_p, d. h. die Änderung der polarisierenden Spannung messen, die nötig ist, um die Elektrode auf dem Potential V zu halten, als Funktion von V auftragen. Diese $\Delta E_p/V$-Linie hat der eine von uns (L.) früher bei Messungen an CuO-Zellen benutzt.

3. Ebensogut kann man die angelegte Spannung E_p konstant lassen und die im Licht auftretende Klemmspannungsänderung, d. h. die Potentialänderung ΔKl der belichteten Elektrode messen und diese als Funktion von V auftragen ($\Delta Kl/V$-Linie).

4. Endlich kann man nach Goldmann und Brodsky versuchen, den Strom im Dunkeln und im Licht konstant zu halten und die zugehörige Änderung von V zu messen usw.

Keine dieser Charakteristiken besitzt theoretisch irgendeinen innerlichen Vorzug vor den anderen. Bei richtiger Messung lassen sie sich natürlich aufeinander umrechnen, so erhält man 2 aus 3, indem man ΔKl mit $-\frac{W'_i + W_a}{W'_i}$ multipliziert, 1 aus 2 durch Multiplikation mit $\frac{1}{W_a}$ und aus 3 durch Multiplizieren mit $\frac{1}{W_a} \cdot \frac{W_a + W'_i}{W'_i}$. Am bequemsten zu messen ist natürlich aus rein technischen Gründen 3. Alle Charakteristiken beschreiben den Becquerel-Effekt in gewisser Hinsicht, geben aber keinerlei einfaches Mass desselben.

I. wie der II. Art. Dabei ist die Ermittlung von π nach unserem Verfahren keineswegs mühevoller oder weniger allgemein ausführbar, als die Messung der lichtelektrischen Charakteristik.

Wir möchten trotzdem nicht versäumen darauf hinzuweisen, dass die benutzte Messmethode nicht nur technisch noch verfeinert werden kann, sondern auch grundsätzlich mit Mängeln behaftet ist, die allerdings auch allen übrigen bisher benutzten Methoden anhaften. Vor allen Dingen scheint sie zwar bei allen Effekten I. Art, aber nur bei ganz bestimmten Elektrolyten, die einen Effekt II. Art zeigen, anwendbar zu sein. Während man in Kupfer- und Uransalzlösungen und sehr wahrscheinlich z. B. auch in Kobalt-, Nickel- und Mangansalzlösungen bequem messen kann, ist die Untersuchung schon in Cadmiumsalzlösungen nicht gut möglich gewesen, und noch viel weniger konnte der Effekt in Erdalkali- oder Alkalisalzlösungen nach unserer Methode untersucht werden.

Aber auch z. B. in Farbstofflösungen ist unsere Methode zwar noch anwendbar, doch sind vielfach genaue Resultate nur äusserst schwierig zu erhalten. Derartige Lösungen vertragen nämlich langdauernde Polarisationen, besonders bei gleichzeitiger Bestrahlung, selbst unter Stickstoff, nur sehr schlecht. Man muss z. B., wie bereits A. Goldmann bemerkte, äusserst rasch arbeiten können, wenn man bei einer solchen Bestrahlung einer Brillantgrünlösung keine sichtbaren Veränderungen beobachten will. Messungen an derartigen Lösungen haben wir unter Benutzung unpolarisierbarer *Pb*- oder *Hg*-Elektroden als Dunkelelektroden bei Polarisationsspannungen von bezüglich $-0{\cdot}900$ bis $-1{\cdot}300$ Volt und $+0{\cdot}700$ bis $+1{\cdot}3$ Volt ausgeführt. Es zeigte sich, dass die Lösungen bei hohen positiven Polarisationen und *Hg*-Dunkelelektrode beständiger gegen Bestrahlung waren als bei stark negativen, bei letzteren änderte sich die Farbe recht rasch. Ein regelmässiger Polarisationsanstieg ist aber nur innerhalb dieser Gebiete zu beobachten. Überdies wird die Messung weniger genau, weil ein kleiner Fehler in E_p sehr bedeutende in $\frac{W_a}{W_i}$ und π veranlasst. Gefunden wurde bei gesättigten, wässerigen Lösungen von reinstem Brillantgrün:

$$\pi = -0{\cdot}272; \quad -0{\cdot}290; \quad -0{\cdot}296; \quad -0{\cdot}275 \text{ Volt},$$

wobei $W_a = \quad 8{\cdot}2 \quad\quad 5{\cdot}2 \quad\quad 1{\cdot}3 \quad\quad 3{\cdot}3 \cdot 10^6\ \Omega$

und die Temperatur 15° C betrug. Im Mittel ergibt sich somit $-0{\cdot}280 \pm 0{\cdot}010$ Volt als Effekt. Es ist nicht ausgeschlossen, dass bei

anderen, passend gewählten Farbstoffen günstigere Verhältnisse anzutreffen sind. Immerhin liegt die Schwierigkeit hier in erster Linie in der allgemeinen Empfindlichkeit der Elektrolyte gegen Licht, wie gegen bestimmte reduktiv oder oxydativ wirksame Polarisationen.

Anders bei den Salzen und Hydroxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle und den freien Mineralsäuren, bei denen eine Messung des Effekts darum so wichtig erscheint, weil sie die einfachsten und eindeutigsten Ergebnisse versprechen. Wenn man Kupfer- und Uranylsalze bequem messen konnte, so liegt das wohl wesentlich unter anderem darin begründet, dass in deren Lösungen stets ein Gleichgewicht zweier Oxydationsstufen ($Cu^{\cdot}/Cu^{\cdot\cdot}$, UO_2/U^{IV}) besteht, das eine definierte Potentialeinstellung der Platinelektrode ungemein erleichtert, ja ermöglicht. Gewiss beruht der BECQUEREL-Effekt in derartigen Lösungen nicht auf einer photochemischen Verschiebung dieser Gleichgewichte, man muss sich aber die Frage vorlegen, ob überhaupt an Platinelektroden in derartigen Elektrolyten der BECQUEREL-Effekt rein gemessen werden kann. Es wäre immerhin möglich, dass die gemessene Änderung der EMK bei der Bestrahlung die Resultante aus reinem BECQUEREL-Effekt und photochemischem bzw. photogalvanischem Effekt — beruhend auf Verschiebung des Oxydations-Reduktionsgleichgewichts — darstellen könnte.

Diese Frage ist unseres Wissens bisher überhaupt nicht diskutiert worden. Effekte II. Art sind stets und ausschliesslich an Platinelektroden untersucht worden. Man darf vielleicht annehmen, dass an anderen Edelmetallelektroden (*Au*, *Ir* usw.) nicht nur ähnliche, sondern sogar dieselben Effektgrössen zu finden sein würden. Aber alle derartigen Elektroden sind möglicherweise völlig ungeeignet, wenn der BECQUEREL-Effekt rein gemessen werden soll.

Für eine derartige Auffassung sprechen eine Reihe von Erfahrungen, insbesondere die auffallende Regellosigkeit von Grösse und Richtung des Effekts, das so merkwürdig verschiedene Verhalten von Cadmium- und Kupfersulfatlösung und das Hervortreten gewisser Regelmässigkeiten gerade bei den Alkalisalzen, bei denen keine Oxydations-Reduktionsgleichgewichte in Frage kommen.

Es ergibt sich somit die Aufgabe, ein unangreifbares, wohldefiniertes Elektrodenmaterial zu finden, dessen Potential, im Gegensatz zu den bisher benutzten Edelmetallelektroden, von Verschiebungen eines Oxydations-Reduktionsgleichgewichts nicht beeinflusst wird. Ein

derartiges Material liegt, wie der eine von uns (L.) in besonderen Versuchen feststellte, im Carborundum vor. Und im Einklang mit den Erwartungen erwiesen sich hier die Effekte in verschiedenen Elektrolyten als wesentlich einfacher und ähnlich geordnet, wie andere wohlbekannte Eigenschaften derselben Elektrolyte. Über diese Versuche wird demnächst gesondert berichtet werden. Jedenfalls kann auch danach das Ergebnis vorliegender Arbeit dahin zusammengefasst werden, dass ein einfaches, eindeutiges Mass des Effekts abgeleitet, dessen Ermittlung an Platinelektroden ausgearbeitet und seine Brauchbarkeit im ganzen verifiziert worden ist, in bestimmten Fällen aber an Platinelektroden der Becquerel-Effekt II. Art überhaupt nicht rein zu messen ist[1]).

Zusammenfassung.

1. Die bisher benutzten Methoden zur quantitativen Messung bzw. Beschreibung des Becquerel-Effekts werden kritisch besprochen.

2. Als eindeutiges Mass des Effekts kann nur die Änderung der EMK der untersuchten Kette bei der Bestrahlung benutzt werden.

3. Es wird eine Methode entwickelt, um diese mit π bezeichnete Grösse zu bestimmen und mit deren Hilfe eine Reihe von Elektrolyten (Kupfer und Uranylsalze, Farbstofflösungen) untersucht. Die Methode ist bei allen Effekten I. Art (Oberflächeneffekt) und einer Anzahl von Effekten II. Art (Volumeffekt) anwendbar.

---

[1]) Nachschrift bei der Korrektur: Gleichzeitig mit den Korrekturfahnen vorliegender Arbeit ging uns das Novemberheft der Z. physikal. Chem. (A) zu, das die II. Mitteilung von Chr. Winther über den Becquerel-Effekt (**145**, 81) enthält. Wir entnehmen derselben ergänzend, dass Herr Winther nunmehr eine chemische Theorie der Effekte I. Art vertritt, in der allerdings dem lichtelektrischen Effekt in der Elektrodenschicht eine wichtige Rolle zugeschrieben wird. Dies veranlasst uns schon an dieser Stelle zu bemerken, dass auch nach unseren noch nicht ganz abgeschlossenen Versuchen die lichtelektrische Leitfähigkeit beim Zustandekommen der Becquerel-Effekte eine wichtige Rolle spielen kann. Es wurde u. a. auch festgestellt, dass Carborund starkes lichtelektrisches Leitvermögen zeigt. Dem Bilde, das Herr Winther vom Becquerel-Effekt an Kupferoxydelektroden entwirft, können wir uns indessen nicht anschliessen. Ebensowenig kann bei seinen Versuchen (loc. cit. S. 94ff.) von einer „künstlichen Becquerel-Elektrode“ gesprochen werden. Eine Darlegung unserer theoretischen Auffassungen über die Ursachen des Effektes und eine kritische Besprechung der Wintherschen Theorie soll aber erst im Anschluss an neues experimentelles Material erfolgen.

Lifschitz.

4. π erweist sich unabhängig vom äusseren und inneren Widerstand der Kette, der gewählten unpolarisierbaren Dunkelelektrode, Polarisationsspannung, Elektrodenpotential, von der Bestrahlungsdauer, der Elektrodengrösse und -form und von der Grösse des bestrahlten Volumens. Es ist abhängig von der Natur des bestrahlten Elektrolyten, der Temperatur, Intensität und Wellenlänge des Lichts.

5. Der Zusammenhang von π mit früher benutzten Massarten wird besprochen und kritisch beleuchtet.

6. Die Methode und Versuchsergebnisse werden kritisch besprochen und gezeigt, dass in bestimmten Fällen der Becquerel-Effekt II. Art an Platinelektroden möglicherweise überhaupt nicht rein, d. h. frei von überlagerten, rein photochemischen Effekten, zu messen sein dürfte.

Groningen, Anorgan. u. physikal.-chem. Laborat. d. Rijks-Universiteit.

Bücherschau.

Die Photographie in Wissenschaft und Praxis, von A. Hay. Ein Sammelwerk von A. E. Conrady, Chr. R. Davidson, Chr. R. Gibson, W. B. Hislop, F. C. V. Laws, J. H. G. Monypenny, H. Moss, Geo. H. Rodman, S. E. Sheppard, W. L. F. Wastell, Wilfrid Mark Webb, Col. H. S. L. Winterbotham. Autorisierte deutsche Ausgabe von Dr. Alfred Hay. 532 Seiten mit 192 Abbildungen im Text und Bilderatlas als Anhang. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1929.

Die Notwendigkeit des vorliegenden Sammelwerks begründet das Vorwort zur englischen Ausgabe einerseits mit der ausserordentlichen Bedeutung der Photographie für den Fortschritt der wissenschaftlichen Forschung, andererseits damit, dass die besonderen Anwendungen bis jetzt nur zerstreut in den verschiedensten Abhandlungen vorliegen. So liefert das vorliegende Werk eine Reihe von zusammenfassenden Darstellungen englischer Fachleute über Technik und Theorie der Photographie und die Anwendung derselben auf den verschiedensten Gebieten.

Zunächst ist eine Übersicht über die Geschichte der Photographie von Chr. R. Gibson gegeben, in welcher der Verfasser eine Reihe historischer Dokumente im Wortlaut anführt und damit ein ausserordentlich lebendiges Bild der geschichtlichen Entwicklung, allerdings nur bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts, gibt. Das 2. Kapitel setzt die Elemente der photographischen Optik auseinander, das sehr inhaltreiche 3. Kapitel von A. E. Conrady führt in die schwierigeren Probleme derselben ein. Vielleicht wäre das 2. Kapitel besser fortgelassen, denn wer imstande ist, den grössten Teil des Werkes mit Verständnis zu lesen, beherrscht zweifellos die elementaren Gesetze der Optik. Im 4. Kapitel behandelt Sheppard (der bekannte wissenschaftliche Mitarbeiter der Eastman Kodak Co.) die Theorie der photographischen Prozesse und Verfahren. Der Inhalt dieses Kapitels ist naturgemäss ausserordentlich mannigfaltig. Es ist sicher schwer, die Fülle des Stoffes übersichtlich anzuordnen, und es ist dies auch dem Verfasser nicht ganz gelungen. Auch hätte manches Elementare hier wohl weggelassen werden können. Sehr eingehend sind der Entwicklungsprozess und die Sensitometrie lichtempfindlicher Materialien behandelt. Dagegen vermisst man in der Theorie des latenten Bildes die sogenannten Reifungssubstanzen der Gelatine, welche nach den bedeutsamen Arbeiten verschiedener Forscher, vor allem Sheppards selber, für die Empfindlichkeit einer photographischen Schicht von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Die späteren Kapitel umfassen Anwendungsgebiete der Photographie. Chr. R. Davidson behandelt die Astrophotographie, H. Moss die Anwendung der Photographie in der Physik, J. H. Monypenny die Photographie im Dienste der Metallindustrie, G. H. Rodman Mikrophotographie, H. S. L. Winterbotham die Photographie im Dienste des Vermessungswesens. Des weiteren behandelt Laws die Entwicklung des englischen Luftbildwesens, Wastell die Farbenphotographie. Für den Nichtfachmann gibt es wohl schwerlich ein so verwickeltes Gebiet wie gerade die Farbenphotographie. Sehr instruktiv würden hier farbige Darstellungen, z. B. der Grundlagen des subtraktiven Verfahrens sein, nachdem nun einmal der Verfasser es für notwendig erachtet, diese Grundlagen auseinanderzusetzen.

Wenn hier (wie oben bereits) die pädagogische Seite des Werkes berührt wird, so dürfte dies wohl berechtigt sein, da der deutsche Herausgeber selber hervorhebt, dass das Werk nicht als Handbuch gedacht ist, vielmehr als ausführlicher Leitfaden.

Schliesslich seien noch die beiden letzten Kapitel Photographie im Dienste der Reproduktionstechnik und im Dienste der Kriminalistik erwähnt.

Kapitel über Kinematographie und Röntgenphotographie fehlen. In einem Nachwort bemerkt dazu der Herausgeber, dass die Technik beider Gebiete einen derartigen Umfang angenommen habe, dass ihre Darstellung im Rahmen dieses Sammelwerkes nicht möglich sei.

Am Schluss der deutschen Ausgabe sind noch über 100 Abbildungen optischer Apparate verschiedener Firmen gegeben.

Wir können dem Herausgeber dankbar sein, dass er sich der Mühe unterzogen und das vorzügliche Werk der englischen Fachleute auch uns Deutschen leicht zugänglich gemacht hat. *Heisenberg.*

Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie, von A. Hay. Band VIII. Farbenphotographie, bearbeitet von L. Grebe, A. Hübl und E. J. Wall. Mit 131 Abbildungen und 8 Tafeln. Julius Springer, Wien 1929.

In der Bandreihe des „Handbuchs der wissenschaftlichen und angewandten Photographie", das von Alfred Hay herausgegeben wird, ist der VIII. Band der Farbenphotographie gewidmet.

Gemäss dem Prinzip des Werkes, den Fachmann auf den einzelnen Gebieten zu Worte kommen zu lassen, berichtet A. Hübl-Wien über „Photographische Licht- und Farbenlehre" (S. 1 bis 87) und L. Grebe-Bonn über „Spektrumphotographie" (S. 88 bis 133), während der dritte Teil, die „Praxis der Farbenphotographie", eine von A. Hay ausgeführte Übersetzung eines Artikels des verstorbenen E.J.Wall, Wollaston, Mass., USA., im wesentlichen ein Exzerpt aus des gleichen Verfassers „Practical Colour Photography" ist.

Der Hüblsche Beitrag, der infolge Erkrankung des Verfassers von M. Zippermayr fertiggestellt wurde, bringt im ersten Teil über „das Licht" die physikalischen Eigenschaften von Lichtquellen und beleuchteten Körpern und das Verhalten des Auges diesen gegenüber. Dem zweiten Teil, die eigentliche Farbenlehre betreffend, wünschte man eine grössere Übersichtlichkeit in der Anordnung des Tatsachenmaterials, und zwar um so mehr, als dieses erfreulicherweise sehr reichhaltig auch in Form zahlreicher instruktiver Beispiele angeführt ist. Die praktische Bedeutung der Lichtfilter für die Farbenlehre rechtfertigt die Aufnahme eines längeren Kapitels über ihre Herstellung und die Eigenschaften von Filterfarbstoffen, in dem die reiche Erfahrung Hübls auf diesem Gebiete der Sammlung ihre Vollständigkeit sichert.

Grebes vorzügliche „Spektrumphotographie" bringt in straffer Zusammenfassung eine Übersicht über die Methoden zur Aufnahme von Spektren aller Wellenlängen. Sie bringt: Prismen-, Gitter-, Interferenz-, Vakuum-, Röntgenspektrographie und in einem besonderen Kapitel die Methoden der Ausmessung der gewonnenen photographischen Spektren. Die zahlreichen beigefügten Reproduktionen von Spektrogrammen ergänzen den Text aufs beste. Vielleicht wäre die Einordnung dieser Arbeit im VI. Bande „Wissenschaftliche Anwendungen der Photographie" des Gesamtwerkes ihrer Eigenart besser gerecht geworden.

Es ist sehr zu begrüssen, dass durch die Aufnahme des WALLschen Werkes „Die Praxis der Farbenphotographie“ die schon an sich nützliche Übersetzung der Originalarbeit dem Kreis gerade dieses Werkes eingefügt wurde. WALL, der durch sein Hauptwerk „The History of the Three-Color Photographie“ seine völlige Vertrautheit mit der Materie erwiesen hat, hat jeden der mitgeteilten Handgriffe selbst erprobt und ist in der Lage, unter verschiedenen im Gebrauch befindlichen Methoden die beste auf Grund eigener Erfahrung nennen zu können, was besonders dem Neuling erfolglose Arbeiten erspart. Das Hauptgewicht ist auf die Dreifarbenverfahren gelegt, für die die Herstellung von Teilfarbenauszügen, in zwei besonders wertvollen Kapiteln die Herstellung von Aufsichts- und Durchsichtspositiven, ferner die Ausführung der Farbrasterverfahren ausführlich beschrieben sind. Doch auch für die weniger bekannten Dispersionsverfahren sowie die hauptsächlich wissenschaftlich interessanten Verfahren von SEEBECK und LIPPMANN und das Farbstoffausbleichverfahren sind eine Reihe wichtiger Einzelheiten mitgeteilt. Der Artikel wird aufs beste ergänzt durch eine vollständige Literaturangabe.

G. Heymer, Dessau.

Komplexchemie. Einführung in die Chemie der komplexen Verbindungen, von Prof. Dr. L. DEDE. Sammlung Göschen, Bd. 981. 116 Seiten mit 5 Figuren. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1928. Preis in Leinen geb. M. 1.50.

Das Büchlein gibt einen kurzen Abriss über die wichtigsten Kapitel der Chemie der Komplexverbindungen im weiteren Sinne. Verfasser hält sich im allgemeinen an die übliche Darstellung, bringt aber auch bemerkenswerterweise diejenigen Fortschritte, die, auf dem Boden der modernen Atom- und Molekültheorie gewachsen, den Weg zu einem Verständnis der Valenzkräfte bereiten, die in den Verbindungen höherer Ordnung wirksam sind. Bei Behandlung der Koordinationszahl werden mit Recht die energetischen Überlegungen von MAGNUS erwähnt, ihre Ergänzung durch die geometrischen Betrachtungen von HÜTTIG und STRAUBEL hat Referent vermisst. Die Bedeutung der Isomerieerscheinungen für die Theorie der Komplexverbindungen hätte vielleicht noch etwas mehr betont werden können. Ob überhaupt ein solch konzentrierter Auszug, der zum Teil die neuesten Ergebnisse, bzw. noch ungeklärte Verbindungstypen, wie Carbide usw., mit einbezieht, als allgemeinverständliche Einführung gelten kann, möge dahingestellt bleiben. Referent kann sich aber gut vorstellen, dass schon mit der Materie Vertraute gern diesen Göschenband benutzen werden, um zum Zweck der Repetition usw. sich schnell zu orientieren. Vom didaktischen Standpunkt erscheint es dann aber auch angebracht, dass in den Komplexformeln die Haupt- und sogenannten Nebenvalenzbindungen deutlich unterschieden werden, wofern man nicht generell die einfachen Punktsymbole zur Kennzeichnung der Komplexbindungen vorziehen will. *Fr. Hein.*

Röntgenographische Werkstoffprüfung. Bestimmung von Kristall- und Deformationsstruktur, Materialdiagnostik, von Dr.-Ing. KARL BECKER. 90 Seiten mit 76 Abbildungen. Friedrich Vieweg & Sohn AG., Braunschweig 1929. Preis geh. M. 7.—.

Dieses Heft ist als Fortsetzung des vom Verfasser in der gleichen Sammlung bereits herausgegebenen (Röntgenstrahlen als Hilfsmittel der chemischen Forschung und Metallröntgenröhren) gedacht. Die ersten 6 Seiten machen den Leser mit den

notwendigsten röntgenphysikalischen und kristallographischen Grundbegriffen bekannt. Einen breiten Raum nimmt die Darstellung der einzelnen Untersuchungsmethoden ein, in der bereits Sonderfälle Erwähnung finden, soweit sie für die eigentliche Aufgabe des Buches von Bedeutung sind. So erfahren z. B. Gerlach- und Arkel-Aufspaltung im Abschnitt über Debye-Scherrer-Aufnahmen eine erfreulich ausführliche Behandlung. Erwähnenswert ist ferner ein vollständiges Versuchsprotokoll über die röntgenographische Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten von Nernst-Masse bei hohen Temperaturen. Der Abschnitt: Die Raumgruppe und der Strukturfaktor ist ausgezeichnet.

Das Schlusskapitel diskutiert nicht nur allgemein die Anwendbarkeit der röntgenographischen Methoden, sondern bringt auch eine Reihe von Beispielen aus der physikalischen Chemie und der Metallographie. Die eigentliche Diagnostik, die gewöhnliche Röntgendiaskopie, ist sinngemäss sehr kurz behandelt und dafür mit zahlreichen Literaturhinweisen ausgestattet.

Die Abbildungen sind teilweise schematisch und teilweise im Original wiedergegeben; letztere sind ausgezeichnet. Besonders diese Tatsache dürfte dem Heft viele Freunde sichern. *Sachse.*

Röntgenographie des Eisens und seiner Legierungen mit besonderer Berücksichtigung der Ergebnisse anderer Untersuchungsmethoden, von M. C. Neuburger, Wien. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. 124 Seiten mit 44 Abbildungen und 35 Tabellen. Ferdinand Enke, Stuttgart 1928. Preis geh. M. 11.25.

Wer sich für das technische Eisen interessiert, dem sei dieses Buch empfohlen. Es dient dem Bedürfnis, die durch die Röntgenographie erweiterten Kenntnisse über die verschiedenen Erscheinungsformen dieses wirtschaftlich wichtigen Materials zusammenzufassen. Der Verfasser bemüht sich gleichzeitig, die Strukturverhältnisse mit den bereits bekannten Eigenschaften in Beziehung zu setzen.

In der Einleitung (27 Seiten) werden die bekannten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden und die allgemeinen Ziele der röntgenographischen Methode behandelt. Die Strukturverhältnisse bei den Formen des reinen Eisens sind in einem besonderen Abschnitt dargelegt. Es folgen dann die Systeme Eisen—Kohlenstoff, Eisen—Silicium, Eisen—Silicium—Kohlenstoff. Die Struktur dieser Komponenten sowohl, als auch der Zusatzmetalle in den Spezialstählen ist unter Berücksichtigung der möglichen allotropen Formen ausführlich angegeben. Von Spezialstählen sind erwähnt: Chrom-, Wolfram-, Vanadin-, Kobalt-, Nickel- und Manganstahl. Im System Mangan—Kohlenstoff bzw. Silicium werden die Analogien zum Eisen aufgesucht und die dort auftretenden Gitteraufweitungen behandelt. Den Schluss des speziellen Teils bildet das System Eisen—Molybdän.

Die Kristallgitterdaten sind in einer besonderen Tabelle zusammengestellt. Das übrige reiche Material ist mit Hilfe eines guten Literaturverzeichnisses im Original auffindbar. *Sachse.*
